GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

VOLUME LVII

ROMA
VIA QUATTRO NOVEMBRE, 154
1927

Pubblicazione a cura dell'Associazione Italiana
di Chimica Generale ed Applicata
Roma

DENINA E. — Sul modo di applicare i principii dell'energetica ai problemi particolari.

In alcuni studi precedenti, allo scopo di ricavare sinteticamente le varie formule [1] dedotte dal secondo principio della termodinamica, ho considerate trasformazioni isoterme finite [2] e dimostrato come le grandezze caratteristiche di queste trasformazioni si possono esprimere, mediante il secondo principio, in funzione degli incrementi da esse subìti al variare della temperatura. La differenza tra le varie formule note consiste precisamente solo nel diverso modo, con il quale si fanno variare gli stati estremi della trasformazione isoterma stessa al variare della temperatura; ed ho d'altronde ricavata una formula generale, che tutte le comprende, e permette quindi di applicare il secondo principio ai problemi particolari, calcolando caso per caso le grandezze caratteristiche di una trasformazione isoterma finita. Questo metodo di applicare il secondo principio, assai di frequente seguito nella Chimico-fisica, in particolare coll'uso della formula di Helmholtz, si può chiamare « metodo della trasformazione finita ».

In Fisico-matematica, invece, si usa spesso applicare il secondo principio ai sistemi particolari con un altro procedimento: si considera cioè una trasformazione infinitesima, la più generale possibile, si esprime la quantità di calore dQ scambiata con l'esterno in funzione dei singoli incrementi, subìti dalla temperatura T e dagli altri parametri indipendenti del sistema p_1, p_2 . . . . :

(1) Dimostrandone inoltre la notevole proprietà di mantenersi valide qualora si circolino i fattori di tensione e di capacità delle varie forme di energia, cosicchè nello studio di ogni forma particolare si ritrovano formule simmetricamente corrispondenti.

Cfr. *E. Denina:* Sulle analogie e differenze di comportamento delle varie forme di energia nelle trasformazioni reversibili ed irreversibili. Questa Gazzetta, 55, 638 (1925); Principii termodinamici della chimico-fisica e seg. (Ingegneria 1926). (2) In generale trasformazioni « isotensionali », cioè trasformazioni durante le quali uno almeno dei fattori di tensione delle energie in gioco si mantiene costante, le grandezze caratteristiche potendosi esprimere in funzione delle variazioni da esse subìte al variare del fattore di tensione corrispondente.

Va poi da sè, senza bisogno di ripeterlo ogni volta, che le trasformazioni di cui andremo parlando sono sempre reversibili.

$$dQ = PdT + P_1 dp_1 + P_2 dp_2 + \dots \tag{1}$$

e si pone quindi la condizione che dQ/T sia un differenziale esatto ($= dS$, S essendo l'entropia):

$$\frac{d\left(\frac{P}{T}\right)}{dp_1} = \frac{d\left(\frac{P_1}{T}\right)}{dT}; \quad \frac{d\left(\frac{P}{T}\right)}{dp_2} = \frac{d\left(\frac{P_2}{T}\right)}{dT} \dots; \quad \frac{d\left(\frac{P_1}{T}\right)}{dp_2} = \frac{d\left(\frac{P_2}{T}\right)}{dp_1} \dots \tag{2}$$

Le relazioni che ne risultano tra i vari parametri ci esprimono tutti i risultati che si possono ottenere dall'applicazione del secondo principio al sistema studiato. Il metodo può pertanto chiamarsi — per distinguerlo dal precedente — « metodo della trasformazione infinitesima o del differenziale esatto ».

Vogliamo ora vedere in modo approfondito come i due metodi si equivalgano identicamente — come è d'altra parte ovvio —, conducendo agli stessi risultati ed essendo ugualmente rigorosi [3]. Ne discuteremo quindi la semplicità e la convenienza di adottare preferibilmente l'uno o l'altro.

Indichiamo con A la somma (algebrica) delle quantità di energia che compaiono sotto una data forma o scompaiono da un'altra [4], considerando tutte le forme di energia possibili, eccettuate quella interna e quella termica [5]. Indichiamo con U l'energia interna.

Per il principio della conservazione dell'energia, fatte le opportune convenzioni di segno, per una trasformazione infinitesima qualunque deve essere:

$$dA + dU = dQ. \tag{3}$$

La formula fondamentale, da me data [6], che si applica nel metodo della trasformazione finita è:

[3] Nel loro principio informatore. Talora però in causa della complessità dei calcoli — specialmente col metodo della trasformazione infinitesima — occorre introdurre delle semplificazioni che diminuiscono il rigore del ragionamento. [4] Quella cioè che nei lavori precedenti ho sempre chiamato « la sommatoria delle variazioni subìte dalle varie forme di energia in gioco ». [5] Qui per energia termica si intende la quantità di calore scambiata con l'esterno. [6] Cfr. pubbl. cit. Come si è detto: nell'uso della formula si devono cambiare secondo i casi, nel modo più opportuno, le condizioni sotto cui si fa variare la trasformazione isoterma al variare della temperatura, le quali caratterizzano le funzioni L e L'.

Le formule note di *Carnot*, *Helmholtz* ecc., rientrano come casi particolari nella (4).

$$(4) \qquad A = \Delta U + T\frac{dA}{dT} + T\frac{d(L-L')}{dT}$$

dove il simbolo Δ indica « diminuzione », A e ΔU si riferiscono alla trasformazione isoterma studiata, L ed L' sono grandezze definite identicamente come la A, ma relative alle trasformazioni che portano il sistema rispettivamente dall'uno all'altro stato iniziale e dall'uno all'altro stato finale di due trasformazioni isoterme a temperature diverse, quando la variazione avviene secondo le leggi prefissate ([7]).

Deriviamo la (4) rispetto ad un parametro p_1. Ciò equivale a considerare le variazioni subite dai vari termini della (4), quando la trasformazione isoterma considerata si trasforma in un'altra infinitamente prossima, ma il cui stato iniziale differisce dallo stato iniziale della precedente soltanto per il valore $p_1 + dp_1$ del parametro p_1 ([8]).

Allora:

$$(5) \qquad \frac{dA}{dp_1} = \frac{dU}{dp_1} + T\frac{d^2A}{dTdp_1} + T\frac{d^2L}{dTdp_1}$$

Questa equazione è valida — in particolare — quando si supponga che al variare della temperatura negli stati estremi della trasformazione considerata, gli altri parametri restino costanti e quindi le derivate rispetto alla temperatura, in essa indicate, siano vere derivate parziali.

Applichiamo allo stesso sistema il metodo della trasformazione infinitesima. Evidentemente ([9]):

$$dQ = \left(-\frac{dA}{dp_1} + \frac{dU}{dp_1}\right) dp_1 + \left(\frac{dL}{dT} + \frac{dU}{dT}\right) dT + \ldots$$

e scrivendo la condizione di differenziale esatto per $\frac{dQ}{T}$:

([7]) Cfr. nota 6. ([8]) Ricollegandomi coi miei lavori precedenti (loc. cit.), uso le stesse notazioni: l'apice caratterizza grandezze relative allo stato finale, mentre l'assenza di ogni apice significa che esse si riferiscono allo stato iniziale. ([9]) Date le convenzioni di segno fatte, tali da rendere valida la (3), la somma algebrica (infinitesima) delle quantità di energia in gioco nelle varie forme considerate, per una trasformazione infinitesima dello stato iniziale, vale — $(dA/dp)\,dp$, poichè A è stato definito per la trasformazione isoterma tra due stati estremi determinati e la variazione subita da A allo spostarsi dello stato iniziale (dal valore p al valore $p + dp$ del parametro p) risulta uguale e di segno contrario alla somma infinitesima che si vuole calcolare (mentre, qualora si considerasse una trasformazione infinitesima dello stato finale tale somma risulterebbe uguale a $(dA/dp')dp'$ in grandezza e segno).

$$\frac{d\left[\frac{1}{T}\left(-\frac{dA}{dp_1}+\frac{dU}{dp_1}\right)\right]}{dT}=\frac{d\left[\frac{1}{T}\left(\frac{dL}{dT}+\frac{dU}{dT}\right)\right]}{dp_1}$$

cioè:

$$-\left(-\frac{dA}{dp_1}+\frac{dU}{dp_1}\right)\frac{1}{T^2}+\frac{1}{T}\left(-\frac{d^2A}{dTdp_1}+\frac{d^2U}{dp_1dT}\right)=\frac{1}{T}\left(\frac{d^2L}{dTdp_1}+\frac{d^2U}{dTdp_1}\right)$$

E con semplificazioni ovvie:

$$-\frac{dU}{dp_1}+\frac{dA}{dp_1}-T\frac{d^2A}{dTdp_1}=T\frac{d^2L}{dTdp_1}$$

la quale coincide con la (5), nel caso particolare, dianzi accennato, in cui la temperatura varii, restando invariati gli altri parametri negli stati estremi della trasformazione isoterma considerata.

La validità in questo caso particolare porta però come immediata conseguenza che la formula (5) debba valere nel caso più generale ([10]).

Le altre espressioni (2) poi, relative a parametri diversi, conducono a risultati analoghi ([11]).

Si vede così come le equazioni (2) risultino quando si applichi la equazione (4) a una trasformazione isoterma infinitesima — cioè derivando — mentre la equazione (4) risulta integrando le equazioni (2): in altre parole l'equazione (4) è un'equazione integrale delle (2).

Per conseguenza possiamo concludere che il metodo della trasformazione infinitesima equivale al metodo della trasformazione finita, ma quest'ultimo risparmia una gran parte dei calcoli che, essendo

([10]) Mi sembra inutile riportare la dimostrazione per intero: basta d'altronde pensare che, per definizione stessa di A e di L, le derivate parziali a temperatura costante di queste due funzioni sono uguali e di segno contrario per lo stato iniziale della trasformazione isoterma considerata $\left(\frac{dA}{dp}=-\frac{dL}{dp}\right)$, uguali in grandezze e segno per lo stalo finale $\left(\frac{dA}{dp'}=\frac{dL'}{dp'}\right)$; per conseguenza il 2^0 termine della (4) conserva sempre il medesimo valore, sia nel caso particolare come nel caso generale. ([11]) Basta derivare la (4) rispetto agli altri parametri e ripetere il ragionamento.

Le espressioni (2) poi, che risultano dall'eguaglianza a due a due di derivate parziali rispetto a parametri diversi dalla temperatura, dicono soltanto che A, Q ecc. sono grandezze caratteristiche degli stati estremi di una trasformazione isoterma, indipendenti cioè dal cammino (isotermico) percorso: condizione questa presupposta nella dimostrazione (loc. cit.), e perciò pure contenuta nella (4).

comuni alla trattazione di problemi diversi, conviene raggruppare una volta tanto in una formula generale, mentre vengono rifatti da capo ogni volta si applichi il metodo della trasformazione infinitesima.

Questo pertanto non presenta nella maggior parte dei casi nessuna convenienza, la sua applicazione equivalendo semplicemente — ripeto — a voler ritrovare volta per volta la equazione fondamentale del primo metodo, anzichè ricavarla una volta per tutte, per applicarla poi direttamente ([12]).

Si aggiunga inoltre che il metodo della trasformazione finita, per la sua semplicità, permette di rendersi assai meglio conto del significato fisico delle relazioni ottenute, si presenta cioè come assai più intuitivo, mentre la laboriosità dei calcoli, necessari nel metodo della trasformazione infinitesima, maschera facilmente la corrispondenza dei simboli con la realtà, sì che spesso sfuggono nessi ed analogie, messi invece in evidenza con il primo metodo ([13]).

Torino. — Laboratorio di Elettrochimica e Chimico-Fisica della R. Scuola di Ingegneria. Luglio 1926.

([12]) La stessa osservazione vale per il metodo, usato sopratutto nel secolo scorso da *Vant'Hoff* ed altri fisico-chimici ed oggi ancora in molti trattati elementari, di considerare cioè tanti cicli particolari, cui viene applicato il secondo principio nella sua forma fondamentale. ([13]) Cfr. ad es. l'applicazione del secondo principio all'effetto Volta. Valendosi del metodo della trasformazione finita, oltre che semplificare i calcoli, si mette facilmente in evidenza la notevole relazione esistente con la . e. m. di una pila (circuito isotermo) qualunque. (Cfr.: Sulla relazione generale tra f. e. m. e temperatura, con particolare considerazione dell'effetto Volta).

DENINA E. — **Sulla relazione generale tra forza elettromotrice e temperatura, con particolare considerazione dell'effetto Volta.**

1. — Considero un circuito isotermo qualunque, nel quale agisca la f. e. m.: E (1). Suppongo il circuito a contatto con una sorgente di calore, capace quindi di scambiare liberamente energia termica a temperatura costante T; e considero trasformazioni (reversibili) nelle quali si abbiano soltanto cambiamenti di forma delle energie termica, interna ed elettrica: nelle quali, in altre parole, si abbia produzione (o assorbimento) di lavoro elettrico, a spese di una certa quantità di calore assorbita o ceduta all'esterno e di una eventuale variazione di energia interna del sistema, mentre tutte le altre forme di energia subiscono variazioni nulle o trascurabili (2).

Sappiamo che, valendosi di una formula generale dedotta (3) dal secondo principio dell'energetica, è possibile esprimere il lavoro elettrico eseguito durante una trasformazione isoterma, mediante l'incremento che esso subisce quando si faccia variare la temperatura con legge arbitraria, purchè ben determinata.

Nel nostro caso poniamo la condizione di far variare la temperatura senza provocare spostamenti di elettricità nel circuito; in altre parole avendosi semplicemente scambio di energia termica coll'esterno e variazione di energia interna del sistema, senza produzione di lavoro.

In tali condizioni se noi consideriamo il passaggio isotermo di una carica elettrica unitaria attraverso il circuito, la f. e. m. agente essendo mantenuta costante, il lavoro elettrico risulta uguale a E, ed applicando la formula anzidetta (3) si ottiene la relazione fondamentale:

(1) Il circuito può anche essere costituito, in parte almeno, da dielettrici e la differenza di potenziale esistente essere perciò di natura elettrostatica (come nel caso dell'effetto Volta, che considererò tra breve). In tali condizioni si può ancora sempre parlare di « passaggio di una certa quantità di elettricità attraverso il circuito », poichè, come è noto, le correnti di « polarizzazione » in un dielettrico si possono equiparare alle correnti propriamente dette nei conduttori (anche questo dimostrerò particolarmente più avanti studiando l'effetto Volta). (2) Le considerazioni esposte nella presente nota mi furono suggerite dalla lettura di una interessante nota di *E. Foà* pubblicata nel Nuovo Cimento N. 1-2, 1926. (3) In uno studio recente — riassunto in « Analogie e differenze di comportamento delle varie forme di energia

$$E = \Delta U + T \frac{dE}{dT} \tag{1}$$

dove ΔU è la diminuzione di energia interna subita dal sistema (detta da Helmholtz: « energia totale ») in causa del passaggio dell'unità di elettricità.

$E - \Delta U$ poi vale il calore assorbito [4] reversibilmente dall'esterno lungo il circuito e lo si può indicare con Q.

Dalla (1) si ricava pertanto:

$$Q = T \frac{dE}{dT} \tag{2}$$

dove si intende che il calore Q viene misurato nelle stesse unità di un lavoro.

La formula (2) si può considerare come la generalizzazione di quella, ben nota, dedotta da Lord Kelvin.

2. — Consideriamo in particolare un circuito costituito da due dischi metallici, collegati metallicamente, a breve distanza fra di loro, tra i quali sia interposto un mezzo dielettrico (vuoto, aria, gaz qualunque privo di azione chimica sui dischi stessi)

E' noto come in tale mezzo dielettrico si stabilisce un campo elettrico, i due dischi comportandosi come le armature di un condensatore carico, la cui differenza di potenziale V costituisce il cosidetto « effetto Volta », caratteristico, per ogni temperatura, della natura superficiale dei metalli posti di fronte.

---

nelle trasformazioni reversibili e irreversibili », questa Gazzetta, **55**, 638 (1925) — ho cercato di precisare e di generalizzare le formule della termodinamica, dimostrando l'esistenza di formule simmetriche per ogni forma di energia.

Si ottiene facilmente la formula più generale, per esprimere le grandezze caratteristiche di una trasformazione isoterma, applicando il secondo principio a un ciclo costituito da due isoterme e dalle due trasformazioni subìte dagli estremi dell'isoterma stessa al variare della temperatura (dipendenti cioè dalle leggi arbitrarie di variazione, accennate nel testo). Tale formula contiene in particolare la formula di *Helmholtz* (cfr. Principii termodinamici della Fisico Chimica (Ingegneria n. 8, 1926) e note seg.: in corso di pubblicazione). [4] Tale scambio di calore è localizzato al contatto tra fasi diverse. Nel caso di fasi metalliche esso costituisce il ben noto « effetto Peltier », ma il fenomeno è generale al contatto tra conduttori qualsiasi (cfr.: « Sulla differenza di potenziale al contatto tra fasi qualsiasi », Nota II; in corso di pubblicazione su « L'Elettricista »).

Variando la distanza dei due dischi, varia la capacità del condensatore, quindi si provoca il passaggio di una certa quantità di elettricità nel conduttore di collegamento, avendosi nello stesso tempo un cambiamento equivalente nello stato di polarizzazione del dielettrico.

Il lavoro elettrico compiuto (5), quando la variazione della capacità elettrostatica corrisponda al passaggio di un coulomb, è V; ed applicando la formula (1):

$$V = \Delta U + T \frac{dV}{dT} \qquad (3)$$

Qualora si ritenga che *l'energia interna del sistema non subisca alcuna variazione* (5) al variare della distanza tra i due dischi metallici — ciò che esclude ogni azione chimica —: $\Delta U = o$ e perciò:

$$V = T \frac{dV}{dT} \qquad (4)$$

(5) La corrente di polarizzazione si può come si è già detto — nota (1) — equiparare ad una corrente comune; del resto il calcolo elettrostatico porta allo stesso risultato; infatti il lavoro meccanico fornito dal sistema, quando si lasciano avvicinare i due dischi, in causa della mutua attrazione, vale: $^1/_2 V^2 dC$, essendo C la capacità del condensatore costituito dai due dischi affacciati; mentre la variazione di energia elettrostatica immagazzinata nel condensatore stesso vale: $d(^1/_2 V^2 C)$.

La somma del lavoro meccanico eseguito dal sistema e dell'aumento di energia elettrostatica ammonta a V^2dC (poichè V si mantiene per ipotesi costante) ed equivale perciò identicamente al lavoro dianzi calcolato, VdC essendo la quantità di elettricità passata dall'una all'altra armatura del condensatore, in seguito alla variazione di capacità.

E' poi noto (loc. cit. nota [3]) come la formula generale dianzi applicata serve a calcolare la somma complessiva — indicata con E nell'equazione (1) — delle variazioni subite da tutte le forme di energia, eccettuate quella interna e quella termica (per energia termica intendendosi la quantità di calore scambiata con l'esterno) — cioè la somma algebrica delle quantità di energia che compaiono sotto una data forma e scompaiono sotto un'altra forma escluse le forme anzidette — ed è perciò applicabile al circuito considerato, anche quando, anzichè dare a V il significato di un lavoro elettrico, lo si voglia intendere più precisamente come la somma del lavoro meccanico eseguito e della variazione di energia elettrostatica del sistema, non avendosi in tal caso altre variazioni di energia da computare.

Se si ammette pertanto che nel circuito particolare considerato avvengono soltanto trasformazioni di energia meccanica, elettrostatica, nel senso di cui sopra, e termica, l'energia da noi chiamata « interna » si mantiene costante, avendo già considerato separatamente le precedenti sotto la forma di energia elettrica (corrispondente, come si è dimostrato, alle somme dell'energia meccanica ed elettrostatica) e termica.

che, integrata, porta immediatamente alla relazione:

$$V = KT \tag{5}$$

K essendo una costante caratteristica per ogni coppia di superfici affacciate.

L'effetto Volta, sotto le condizioni poste, deve, in altre parole, risultare *proporzionale alla temperatura assoluta, come d'altronde ogni f. e. m. agente in un circuito isotermo, nel quale il passaggio reversibile di una carica elettrica non provochi alterazioni nel valore dell'energia interna.*

3. — E. Foà ([6]) applicando in altro modo il secondo principio della termodinamica al circuito dianzi studiato nel N. 2, è giunto a dimostrare la relazione (5), nelle stesse condizioni di validità. Il Foà considera una trasformazione infinitesima qualunque, facendo variare la distanza r dei dischi di dr e quindi la capacità C del condensatore di dC, mentre, in causa della quantità di calore dQ assorbita dall'esterno, anche la temperatura varia di dT.

Nell'ipotesi — che egli ben rileva essere il punto fondamentale ed eventualmente controvertibile del ragionamento — che « la variazione totale della energia del sistema sia uguale alla somma delle variazioni delle energie elettrostatica e termica » ([7]) egli ottiene la equazione ([8]):

$$dQ = \left(\frac{dU}{dT} + CV\frac{dV}{dT}\right)dT + V \cdot dC \tag{6}$$

([6]) **Nuovo Cimento, 1-2 (1926).** ([7]) **Qui per « energia termica del sistema », date le condizioni poste, si intende quella parte dell'energia interna che dipende esclusivamente dalla temperatura.** ([8]) **Loc. cit. pag. 52. Trascuro qui, come in tutte le altre formule, l'equivalente meccanico della caloria, supponendo al solito che le quantità di calore ed ogni altra variazione di energia siano sempre misurate nelle stesse unità di lavoro.**

La formula (6) facendovi $dT = o$ ci dà:

$$dQ = V \cdot dC \tag{6'}$$

ed integrando per un intervallo di capacità corrispondente al passaggio di una quantità unitaria di elettricità $\left(\int V dC = 1\right)$: $Q = V$. Poichè, come già si disse, ricavando la formula (2), in generale $Q = V - \Delta U$, la formula (6') e quindi anche la (6) presuppongono la condizione:

$$\Delta U = o.$$

e scrivendo quindi per $\frac{dQ}{T}$ la condizione di essere un differenziale esatto, ricava ancora la (5).

L'ipotesi posta dal Foà colle parole sopra riferite coincide con la condizione da me posta sotto la forma $\Delta U = o$, poichè esclude ogni variazione di energia interna a temperatura costante ([8]).

Il procedimento generale adottato equivale pertanto a quello da me seguito ([9]): però mi sembra meno facile, meno intuitivo e troppo unilaterale, non mettendo in evidenza la relazione esistente tra l'effetto Volta e ogni altra f. e. m. agente in un circuito isotermo.

In particolare mi sembra notevole l'analogia che le formule (1) e (3) permettono di rilevare *tra l'effetto Volta e la f. e. m. di una pila voltaica*, ciò che corrisponde precisamente al concetto fondamentale della *teoria dell'anticontatto*, secondo la quale l'effetto Volta sembra potersi considerare come la f. e. m. di una pila ad elettrolita unico, nella quale l'elettrolita stesso viene rappresentato dal dielettrico.

E poichè quest'ultimo — secondo la teoria anzidetta — non deve esercitare in generale alcuna azione chimica sulle superfici affacciate, la relazione di proporzionalità trovata tra l'effetto Volta e la temperatura ne risulta tanto più attendibile; mentre d'altra parte la sua invalidità costituirebbe una forte presunzione a sfavore contro la teoria stessa dell'anticontatto ([10]).

4. — Hanno perciò grandissimo interesse le ricerche sperimentali, atte a verificare la relazione in parola.

E. Foà nella sua memoria passa accuratamente in rassegna i lavori anteriori sull'argomento: di Lord Kelvin, di Majorana, di Compton, di Erskine Muray, di Burbridge, valutando di ciascuno le cause di errore e l'attendibilità dei singoli dati.

([9]) Cfr.: « Sul modo di applicare i principii dell'energetica ai problemi particolari ». Inoltre mi sembra anche, in questo caso particolare, che il metodo da me adottato offra il massimo rigore, mentre nel ragionamento di *Foà* vengono assunte come variabili indipendenti la capacità del condensatore e la temperatura. Ora, in realtà, la capacità — pur mantenendo uguale la distanza dei due dischi — deve variare con la temperatura (variando la costante dielettrica del mezzo) e, benchè tale interdipendenza sia in prima approssimazione trascurabile — tanto più che nello sviluppo dei calcoli l'errore eventuale si elide — essa diminuisce il rigore della dimostrazione. ([10]) Se veramente l'effetto Volta è proporzionale alla temperatura assoluta i « potenziali intrinseci » dei metalli debbono essere strettamente in relazione fra loro. Si può infatti immediatamente dedurre che la parte di potenziale intrinseco — considerata dal *Frenkel* — indipendente dalla temperatura (cfr. *E. Perucca*, N. Cim., Sez. 7ª, vol. XXV [1923], p. 209) deve essere uguale per tutti i metalli.

Dalla discussione, condotta con profondo spirito critico, egli ricava in conclusione che, tenendo conto delle gravissime difficoltà sperimentali, i risultati ottenuti permettono di affermare come la legge in parola non si possa dire in contraddizione con l'esperienza, benchè d'altra parte essi siano troppi incerti per costituire una prova incontrovertibile.

Nel loro complesso essi mi sembrano comunque costituire una presùnzione a favore.

5. — *Riassunto:* In conclusione, coll'aiuto dei principii dell'energetica, ho ricavato una relazione generale tra la f. e. m. agente in un circuito a temperatura uniforme e la temperatura stessa; facendo risaltare le analogie tra l'effetto Volta e la f. e. m. di una pila voltaica; infine — nell'ipotesi che l'energia interna sia costante ad ogni temperatura, comunque si faccia variare la configurazione del sistema, sede dell'effetto Volta — venne trovata la relazione di proporzionalità tra l'effetto Volta stesso e la temperatura assoluta, recentemente discussa da E. Foà.

La validità di questa relazione ha importanza nella discussione della « teoria dell'anticontatto » e di tutte le proprietà che derivano dalla esistenza del « potenziale intrinseco ».

Aggiunta.

1. — Mentre la presente nota trovavasi in Redazione, sono venuto a conoscenza di alcune nuove osservazioni su questo argomento, pubblicate, in seguito alla nota del Foà, dal prof. Perucca sul Nuovo Cimento ([11]), con le quali egli dimostra che la validità della formola di Foà porta nello stesso tempo a concludere: 1) l'origine termica dell'energia del condensatore carico, sede dell'effetto Volta; 2) l'esistenza di un effetto termico, corrispondente all'effetto Volta diminuito della f. e. m. di contatto tra i due metalli, che egli pensa come probabilmente localizzato ([12]) alla superficie metallo-dielettrico.

Mi sembra pertanto opportuno rilevare come tali conclusioni derivano ([13]) naturalmente, e in forma più generale, dalla trattazione sopra

([11]) Nuovo Cimento, n. 6, giugno 1926. ([12]) Analogo così all'effetto Peltier. In realtà però mi sembra piuttosto attendibile l'ipotesi che tale effetto termico interessi tutto il dielettrico, per le ragioni che espongo più avanti. ([13]) Nel circuito isotermico studiato, l'energia che abbiamo denominato « interna » conservandosi costante (cfr. nota 5), non si hanno a considerare che trasformazioni di energia elettrica (nel senso precisato nella nota 5) e di energia termica; le variazioni dell'una debbono perciò integralmente corrispondere alle variazioni subite nello stesso tempo dall'altra.

svolta. La formula generale (2) e la (4) portano [14] infatti immediatamente, per il principio di identità, alla:

$$Q = V$$

la quale d'altronde era già stata data, con altre considerazioni, nella nota (8): il passaggio di una carica elettrica unitaria nel circuito [15] provoca l'assorbimento di una quantità di calore equivalente a tutto il lavoro compiuto [16]; e cioè la variazione di energia, dovuta a uno spostamento dei dischi, si manifesta integralmente [16] con un effetto ter mico.

Di tale effetto termico complessivo, una parte è localizzata al contatto tra i due metalli, in causa del ben noto effetto Peltier; il rimanente — corrispondente all'effetto Volta, diminuito di tale quantità [17] — interessa probabilmente *tutto* il dielettrico interposto tra i dischi del condensatore, contrariamente all'opinione da altri emessa, che lo crede invece localizzato alla *superficie* metallo-dielettrico. Infatti il passaggio reversibile di una carica unitaria avviene lungo i conduttori metallici senza produzione nè richiesta di nessun lavoro, quindi pure senza scambio di energia termica. Solo al contatto tra i due metalli, essendovi un salto di potenziale elettrico, vi è un lavoro elettrico e quindi scambio di energia termica (effetto Peltier). Anche al contatto tra fase metallica e dielettrica poi vi è un salto di potenziale, ma nessuna monade elettrizzata passa dall'una all'altra fase; il dielettrico invece è sede di una corrente di «polarizzazione», per cui varia probabilmente

[14] La f. e. m. E, che compare nella (2), ha lo stesso significato della «differenza di potenziale» V, tra i dischi eterogenei affacciati, che compare nella (4). [15] Cfr. Nota 1. [16] Cfr. nota 5. [17] Si dimostra, con un procedimento termodinamico, che l'effetto Peltier al contatto tra due fasi vale $T \frac{dE'}{dT}$, essendo E' la forza termoelettrica che si genera nel circuito delle due fasi (cfr. la dimostrazione del Thomson — ad es. in Chwolson: Traité de Physique, vol. IV — e la discussione da me svolta nel lavoro: Sulla differenza di potenziale al contatto tra due fasi qualsiasi — su L'Elettricista, in corso di pubblicazione —). Essa pertanto non è uguale alla f. e. m. di contatto π, se non quando la differenza di energia interna posseduta da una monade elettrizzata nelle due fasi è nulla (cfr. discussione cit.).

Nel caso di metalli, qualora gli elettroni liberi posseggano le proprietà di gaz perfetti, $T \frac{dE'}{dT} = \pi$ (sono notevoli le analogie con l'effetto Volta e la formola di Foà) e il calore Peltier misura realmente la differenza di potenziale, come suppone il prof. Perucca nella sua nota.

in ogni suo punto l'energia immagazzinata in causa del suo stato particolare di « polarizzazione » ; mi sembra pertanto attendibile l'ipotesi che precisamente in ogni punto del dielettrico si manifesti un effetto termico, in relazione alla variazioue locale di energia ([18]).

2. — Attualmente sto elaborando un riordinamento sintetico delle relazioni che derivano dal secondo principio dell'energetica, da me espresso sotto forma assai vantaggiosa per le applicazioni.

In tale lavoro la formola di Foà sarà dedotta come un caso particolare da formule estremamente generali, per cui ne appariranno facilmente le analogie con numerose altre espressioni, che competono ad altre energie, e che rivelano così i profondi legami tra fenomeni diversi.

Torino. — Laboratorio di Elettrochimica e di Fisico-Chimica della R. Scuola di Ingegneria. Luglio 1926.

CRIPPA G. B. — Azione del nitrobenzolo sulle diamine aromatiche.

Nella letteratura sui lavori che riguardano le diamine aromatiche non si trova accenno ad un fatto che può presentare interesse in quanto concerne l'azione diretta dei nitroderivati sulle amine.

Ho constatato che le fenilendiamine, per prolungata ebollizione delle loro soluzioni nitrobenzoliche, reagiscono col nitrobenzolo stesso per dar luogo ad aminoazoderivati. In particolare dalla p-fenilendiamina si ottiene il p.aminoazobenzolo che si forma accanto a piccole quantità di azoanilina, mentre il résto del prodotto della reazione è costituito da una massa nera di aspetto vitreo dovuta ad un processo di ossidazione e polimerizzazione della diamina.

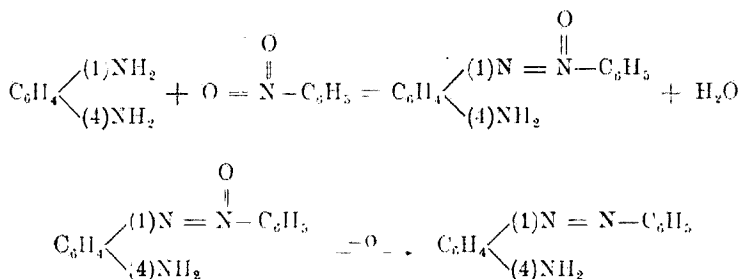
Per quanto si riferisce alla formazione del p aminoazobenzolo mi sono affacciato in un primo tempo l'ipotesi che si trattasse semplicemente di un prodotto di riduzione del nitrobenzolo, ciò per analogia

([18]) Ricorrendo alla solita materializzazione del campo elettrico mediante i tubi di forza, mi sembra logico attribuire a tutta la lunghezza del tubo nel dielettrico la manifestazione dell'effetto termico corrispondente alla contrazione o alla distensione del tubo stesso, al variare della distanza dei dischi e quindi della carica.

con alcuni fatti osservati dal Laubenheimer [1] studiando certi derivati del m-clorodinitrobenzolo e riferibili al caso in questione nel senso che il nitrobenzolo, che in parte si riduce ad anilina, reagisca con questa per dare difenilamina e nitrito di anilina il quale ultimo, a sua volta, reagendo con l'anilina abbia a formare diazoamidobenzolo che finalmente si traspone nel p.aminoazobenzolo. Ma questa veduta, a prescindere dalla considerazione che i fatti di cui dà notizia il Laubenheimer meriterebbero una conferma alla luce degli studi recenti, è da scartarsi sia per la diversità delle condizioni di reazione, sia perchè la reattività del m-clorodinitrobenzolo è ben diversa da quella del nitrobenzolo, sia perchè l'esperienza mostra che la quantità di p.aminoazobenzolo che si forma è in rapporto presso che costante (15 % circa) con la quantità di p.fenilendiamina impiegata. Inoltre è stato fatto reagire, a titolo di prova, direttamente il nitrobenzolo con l'anilina ed il risultato è stato negativo per quanto si riferisce alla formazione del p.aminoazobenzolo; ed è noto [2] d'altra parte che nitrobenzolo e anilina, in presenza di alcali, forniscono azobenzolo e non aminoazobenzolo.

Ammesso dunque l'intervento della diamina nel giuoco della reazione, si può pensare che la trasformazione avvenga in due modi, il primo dei quali consisterebbe nell'azione diretta del nitrobenzolo sulla diamina con formazione dell'aminoazossibenzolo e successiva riduzione di questo:

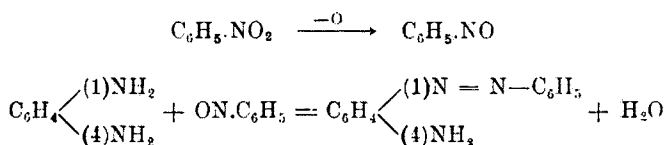
$$C_6H_4\langle{}^{(1)NH_2}_{(4)NH_2} + O = \overset{\overset{O}{\|}}{N} - C_6H_5 = C_6H_4\langle{}^{(1)N = \overset{\overset{O}{\|}}{N} - C_6H_5}_{(4)NH_2} + H_2O$$

$$C_6H_4\langle{}^{(1)N = \overset{\overset{O}{\|}}{N} - C_6H_5}_{(4)NH_2} \xrightarrow{-O} C_6H_4\langle{}^{(1)N = N - C_6H_5}_{(4)NH_2}$$

È noto al riguardo che l'anilina in opportune condizioni reagisce col nitrobenzolo per dar luogo all'azossibenzolo [3]. Qui si otterrebbe invece l'aminoazossibenzolo la cui riduzione si spiega facilmente per la presenza della diamina entrata in reazione solo parzialmente e che esercita funzione riducente.

[1] Ber., 9, 771 (1876). [2] *A. Wohl e W. Aue*, Ber., 34, II, 2442 (1901). [3] *A. Angeli*, questa Gazzetta, 46, II, 69 (1916).

L'altro modo possibile di interpretare la reazione è il seguente: riduzione in un primo tempo del nitrobenzolo a nitrosobenzolo, quindi condensazione con la fenilendiamina:

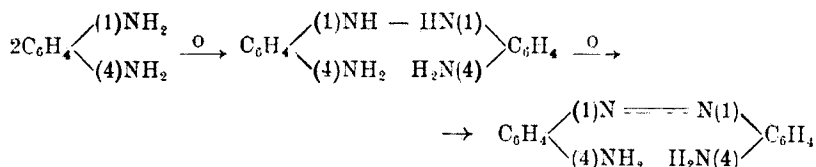
$$C_6H_5.NO_2 \xrightarrow{-O} C_6H_5.NO$$

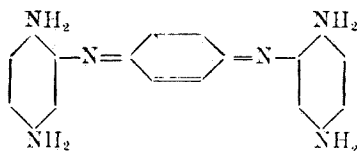
$$C_6H_4\begin{cases}(1)NH_2\\(4)NH_2\end{cases} + ON.C_6H_5 = C_6H_4\begin{cases}(1)N = N-C_6H_5\\(4)NH_2\end{cases} + H_2O$$

Ciò è conforme a quanto si sa circa l'azione del nitrosobenzolo sulle monoamine ([4]).

La reazione, spiegata nell'uno o nell'altro modo, è sostanzialmente dovuta alla eliminazione di acqua fra una molecola di fenilendiamina ed una di nitrobenzolo, essendo questa disidratazione seguita o preceduta da riduzione.

La formazione dell'azoanilina, riscontrata accanto all'aminoazoderivato, si spiega facilmente come prodotto bimolecolare di ossidazione della p.fenilendiamina:

$$2C_6H_4\begin{cases}(1)NH_2\\(4)NH_2\end{cases} \xrightarrow{O} C_6H_4\begin{cases}(1)NH - HN(1)\\(4)NH_2 \quad H_2N(4)\end{cases}C_6H_4 \xrightarrow{O}$$

$$\rightarrow C_6H_4\begin{cases}(1)N = N(1)\\(4)NH_2 \quad H_2N(4)\end{cases}C_6H_4$$

Il terzo prodotto di natura per ora indefinita è una sostanza paragonabile ai neri di anilina ([5]), vale a dire prodotti di ossidazione polinucleari dovuti all'azione ossidante del nitrobenzolo. Probabilmente anche in questo caso, come ha dimostrato in altri E. Bandrowski ([6]) e confermato E. Erdmann ([7]) si forma quale prodotto iniziale il tetraaminodifenil p.azofenilene:

$$(NH_2)_2C_6H_3-N=C_6H_4=N-C_6H_3(NH_2)_2$$

([4]) *A. Baeyer*, Ber., 7, 1638 (1874); *E. Bamberger* e *M. Wuk*, Ber., 35, I, 713 (1902). ([5]) *S. Goldschmidt*, Ber., 53, 28 (1920). ([6]) Ber., 27, 480 (1894). ([7]) Ber., 37, 2996 (1904).

alla cui formazione, favorita dalla presenza del carbonato sodico che si impiega nella reazione, può essere dovuta la colorazione rossa che si manifesta quando si scioglie la base nel nitrobenzolo.

Lo studio in corso dei prodotti della reazione con l'o- e la m.fenilendiamina, come pure il comportamento delle diamine della serie naftalinica, danno affidamento che la reazione sia generale.

PARTE SPERIMENTALE

(in collaborazione con P. Castelli).

Gr. 10 di p.fenilendiamina, mescolati con gr. 2 di carbonato sodico anidro si addizionano a cc. 80 di nitrobenzolo e si porta il liquido ad ebollizione mantenendovelo per circa 35 ore.

Durante la prima ora di ebollizione la base passa in soluzione la quale assume sin dal principio una colorazione rossa, si nota sviluppo di ammoniaca e in seguito formazione di acqua, più tardi il liquido diventa giallo e si separa una sostanza scura.

Dopo distillazione in corrente di vapore la massa residuale si estrae ripetutamente per ebollizione con acqua. Per raffreddamento dei liquidi di estrazione, che emanano un caratteristico odore aromatico, cristallizza una miscela di p aminoazobenzolo e di azoanilina.

Approfittando della maggiore solubilità in alcool che il primo prodotto presenta in confronto all'altro, i due azoderivati si separano per cristallizzazione frazionata. Il p.aminoazobenzolo ripetutamente cristallizzato dal benzolo e dall'alcool si fonde a 127° secondo i dati della letteratura.

trov. %: N 21.37.

per $C_{12}H_{11}N_3$ calc. : 21,32.

La identità di questo corpo col p.aminoazobenzolo venne dimostrata preparando l'acetil- e il benzoilderivato: il p.aminoacetilazobenzolo ottenuto col metodo ordinario di acetilazione, cristallizzato dall'alcool in aghi di color giallo paglierino (p. f. 143°) si mostra identico al corpo descritto da Schultz [8]; il benzolaminoazobenzolo preparato secondo i dati forniti da Maryan e Wieleźyński [9] cristallizzato dal benzolo in masserelle costituite da minutissimi cristalli lucenti di color giallo paglierino (p. f. 210°) corrisponde al corpo noto.

[8] Ber., 17, 463 (1884). [9] Ber., 35, II, 1431 (1902).

Per confermare la natura dell'aminoazoderivato con altra prova, abbiamo applicato con profitto il metodo di caratterizzazione degli aminoazoderivati dovuto a G. Charrier e A. Beretta ([10]), vale a dire azione del m.dinitroclorobenzolo sull'aminoazocomposto.

Gr. 1 di p.aminoazobenzolo si mescolano con gr. 0,9 di m.dinitroclorobenzolo, si sciolgono in cc. 12 di alcool, si aggiungono gr. 1 di acetato sodico e si fa bollire per circa 30 ore. Il prodotto insolubile che si forma, filtrato e cristallizzato dall'acido acetico, si ha in prismetti rossi che fondono a 176° e si mostra identico alla 2-4-dinitro-4'-fenilazodifenilamina descritta dagli autori citati.

L'altro corpo ottenuto nella reazione del nitrobenzolo sulla p.fenilendiamina, cioè l'azoanilina, cristallizzato dal benzolo e dall'alcool si presenta in cristalli gialli che si fondono a 244-245° ([11]).

Il 4.4'-diaminoazobenzolo è stato caratterizzato preparando l'acetilderivato: il 4.4'-diacetildiaminoazobenzolo che presenta i caratteri indicati nella letteratura ([12]) essendo costituito da aghi setacei giallo-paglierini che si fondono a 284°.

Il residuo scuro, dopo aver ceduto tracce degli azoderivati sopra nominati e sostanze resinose mediante estrazione con etere in soxlet, si presenta sotto forma di una sostanza colorata in nero splendente, che su lamina di platino volatizza in parte lasciando un residuo bianco, è insolubile negli ordinari solventi organici neutri, fatta eccezione per l'alcool etilico, si scioglie nell'acido acetico e negli acidi minerali concentrati.

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1926.

([10]) **Questa Gazzetta, 53,** 729 (1923). ([11]) *E. Nölting e F. Binder,* **Ber., 20,** 3016 (1887). ([12]) *W. G. Mixtes,* **Ber., 16,** 2927 (1883).

CRIPPA G. B. — Composti Ni- e Co-arilazo-β-naftilamici.

In una nota precedente [1] ho comunicato i risultati riguardanti l'azione del rame e del ferro impiegati come catalizzatori nel processo pirogenico secondo il quale gli o-aminoazocomposti si trasformano negli 1,2.3-triazoli.

Ho sperimentato in seguito l'uso del nichel nella speranza che l'azione catalitica si manifestasse più energica.

Contrariamente a quanto si poteva prevedere la reazione ha in questo caso un decorso diverso e porta nella serie delle arilazo β-naftilamine a caratteristici corpi in cui il metallo è fissato alla molecola organica.

Questi composti del nichel con le arilazo-β-naftilamine sono bellissime sostanze che cristallizzano in aghi verdi più o meno sviluppati, si mostrano estremamente stabili all'azione degli alcali, mentre si scindono rapidamente per opera degli acidi diluiti, liberando dal metallo l'o-aminoazoderivato di partenza. Si ottengono con tutta facilità per breve ebollizione della soluzione in anilina o in nitrobenzolo delle arilazo-β-naftilamine in presenza di un eccesso di polvere di nichel.

Prolungando l'ebollizione per molte ore il composto formatosi si scinde, entra in campo l'azione catalitica del nichel e si passa gradualmente ai triazoli.

Col cobalto si ottengono derivati analoghi colorati in viola bruno e che presentano gli stessi caratteri chimici dei corrispondenti composti col nichel.

Agli uni e agli altri si può assegnare la formola schematica: A_2M dove A indica una molecola dell'azoderivato ed M un atomo di nichel o di cobalto.

Estendendo le ricerche ad altri azoderivati ho constatato che quando l'aminogruppo non si trova in posizione orto, il collegamento col metallo non è stabile e il composto non può essere isolato. Fatto analogo accade nella serie del benzolo dove, ancorchè il gruppo aminico occupi la posizione orto, non si ottiene il composto col metallo; così pure gli o-ossiazo-derivati, posti a reagire nelle identiche condizioni, dànno risultato negativo.

[1] Questa Gazzetta, **55**, 706 (1925).

Da quanto sópra si rileva che nel processo di preparazione da me indicato, il gruppo aminico esercita una importante funzione probabilmente nel senso di portare in soluzione il metallo. A questo riguardo è opportuno ricordare che durante l'ebollizione delle soluzioni delle arilazo-β-naftilamine in nitrobenzolo od anilina od altri solventi ad elevato punto di ebollizione si ha sempre sviluppo di ammoniaca. A questo corpo potrebbe essere riservato l'ufficio di iniziare l'attacco del metallo.

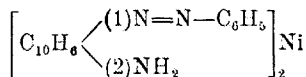
Avendo esaminati i due complessi del nichel e del cobalto con la fenilazo-β-naftilamina, preparati nel nostro laboratorio e descritti recentemente in questa Gazzetta da G. Charrier e A. Beretta nella nota: «complessi metallici degli ortoamino e ortossi-azocomposti», ne ho riscontrata l'identità con quelli da me ottenuti. Il metodo di preparazione di questi complessi è diverso da quello usato da me poichè i corpi sopra nominati furono preparati per azione degli ammoniacati metallici sulla soluzione alcoolica delle arilazo-β-naftilamine.

PARTE SPERIMENTALE.

(in collaborazione con E. Vigevani)

a) Composti del nichel con le arilazo-β-naftilamine.

Nichel-fenilazo-β-naftilamina. — Gr. 5 di fenilazo-β-naftilamina si sciolgono a caldo in cc. 40 di anilina; all'ebollizione si aggiungono gr. 2 di nichel finamente diviso e si continua l'ebollizione per circa 40 minuti. Dalla soluzione, filtrata a caldo, si separa, per raffreddamento e riposo, una massa cristallina costituita dal derivato:

$$\left[C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup (1)N{=}N{-}C_6H_5 \\ \diagdown (2)NH_2 \end{matrix} \right]_2 Ni$$

e che lavata con etere e con alcool, cristallizza dallo xilolo in lunghi aghi verdi che si fondono a 260°. Resa 70 %.

trov. %: N 15,25; Ni 10,82.

per $C_{32}H_{26}N_6Ni$ calc. : 15,19; 10,61.

Questo corpo, insolubile in acqua, alcool, benzolo, etere, ecc. è stabilissimo all'azione anche prolungata degli alcali in soluzione concentrata e bollente, invece per azione degli acidi minerali e dell'acido acetico si scinde facilmente: se gr. 0,5 del composto si sciolgono in

pochi cc. di acido acetico, si riscalda all'ebollizione e si filtra su acqua si ottiene una sostanza che cristallizzata dall'alcool si fonde a 102° e mostra i caratteri della fenilazo-β-naftilamina:

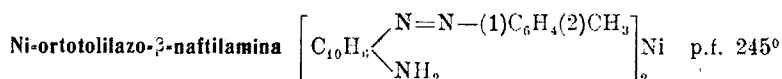
trov. %: N 17,11.
per $C_{16}H_{13}N_3$ calc. : 17,00.

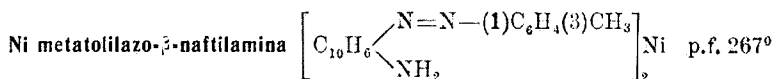
e nel liquido da cui si è separata la base si riscontra la presenza dell'ione nichel.

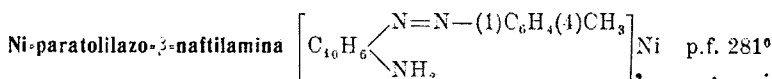
Assoggettando all'ebollizione per circa 25 ore una soluzione nitrobenzolica del composto Ni-fenilazo-β-naftilamina, si passa all'N.fenil 1.2 naftotriazolo il quale si ottiene sottoponendo il prodotto della reazione a distillazione in corrente di vapor acqueo, sciogliendo il residuo in acido acetico e gettando la soluzione in acqua; il corpo che si separa, cristallizzato da diversi solventi, fonde a 108° secondo i dati della letteratura.

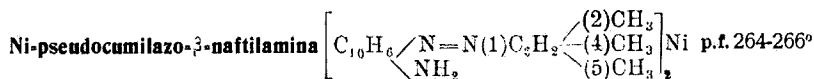
La preparazione del derivato metallico della fenilazo-β-naftilamina, come pure delle altre arilazo-β-naftilamine, può essere condotta sostituendo all'anilina il nitrobenzolo o anche il petrolio ordinario (frazione a punto di ebollizione superiore ai 180°).

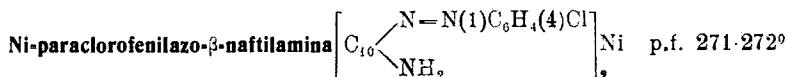
Col metodo descritto per l'1-fenilazo-2-amino-naftalina si sono preparati i seguenti composti:

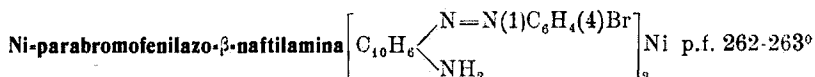
Ni-ortotolilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup N{=}N{-}(1)C_6H_4(2)CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}\right]_2 Ni$ p.f. 245°

trov. %: Ni 10,28.
per $C_{34}H_{30}N_6Ni$ calc. : 10,10.

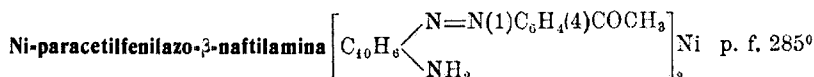
Ni metatolilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup N{=}N{-}(1)C_6H_4(3)CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}\right]_2 Ni$ p.f. 267°

trov. %: Ni 10,10.
per $C_{34}H_{30}N_6Ni$ calc. : 10,10.

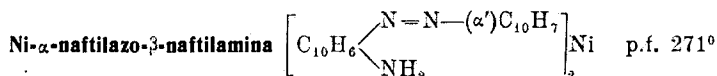
Ni-paratolilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup N{=}N{-}(1)C_6H_4(4)CH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}\right]_2 Ni$ p.f. 281°

trov. %: Ni 10.11.
per $C_{34}H_{30}N_6Ni$ calc. : 10,10.

Ni-pseudocumilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N(1)C_6H_2\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)CH_3\\(5)CH_3\end{matrix}\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2 Ni$ p.f. 264-266°

trov. %: Ni 9,20.
per $C_{38}H_{38}N_6Ni$ calc. : 9,21.

Ni-paraclorofenilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}\begin{matrix}\diagup N=N(1)C_6H_4(4)Cl\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2 Ni$ p.f. 271-272°

trov. %: Ni 9,31.
per $C_{32}H_{24}N_6Cl_2Ni$ calc. : 9,44.

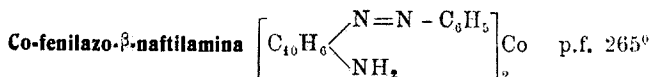
Ni-parabromofenilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N(1)C_6H_4(4)Br\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2 Ni$ p.f. 262-263°

trov. %: Ni 7,87.
per $C_{32}H_{24}N_6Br_2Ni$ calc. : 8,25.

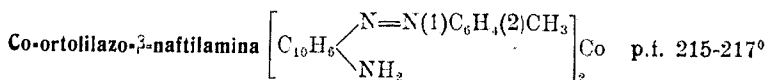
Ni-paracetilfenilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N(1)C_6H_4(4)COCH_3\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2 Ni$ p. f. 285°

trov. %: Ni 8,93.
per $C_{36}H_{30}N_6O_2Ni$ calc. : 9,21.

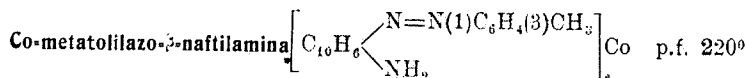
Ni-α-naftilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-(\alpha')C_{10}H_7\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2 Ni$ p.f. 271°

trov. %: N 12,93; Ni 8,99.
per $C_{40}H_{30}N_6Ni$ calc. : 12,87; 9,01.

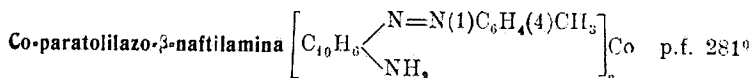
Sono sostanze di aspetto molto simile che cristallizzano dall'anilina, dal nitrobenzolo o dallo xilolo in cristalli aghiformi verdi più o meno intensamente colorati.

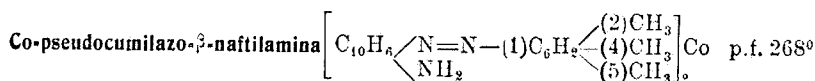
b) Composti del cobalto con le arilazo-β-naftilamine.

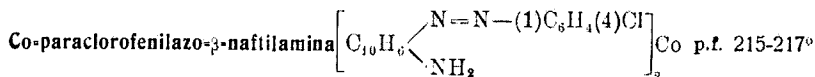
Co-fenilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N=N-C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2 Co$ p.f. 265°

trov. %: Co 10,65.
per $C_{32}H_{26}N_6Co$ calc. : 10,66.

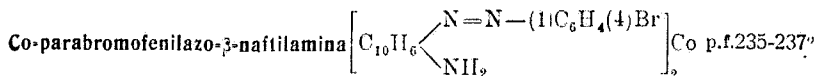
Co-ortolilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N{=}N(1)C_6H_4(2)CH_3\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2Co$ p.f. 215-217°

trov. %: Co 10,22.
per $C_{34}H_{30}N_6Co$ calc. : 10,15.

Co-metatolilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N{=}N(1)C_6H_4(3)CH_3\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2Co$ p.f. 220°

trov. %: 10,31.
per $C_{34}H_{30}N_6Co$ calc. : 10;15.

Co-paratolilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N{=}N(1)C_6H_4(4)CH_3\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2Co$ p.f. 281°

trov. %: N 14,12; Co 10,36.
per $C_{34}H_{30}N_6Co$ calc. : 14,45; 10,15.

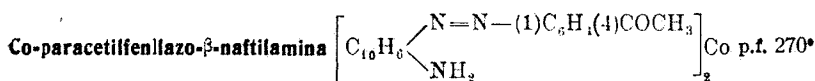
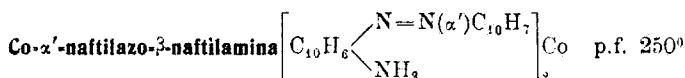
Co-pseudocumilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N{=}N-(1)C_6H_2\begin{matrix}\diagup(2)CH_3\\ -(4)CH_3\\ \diagdown(5)CH_3\end{matrix}\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2Co$ p.f. 268°

trov. %: Co 9,32.
per $C_{38}H_{38}N_6Co$ calc. : 9,25.

Co-paraclorofenilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N{=}N-(1)C_6H_4(4)Cl\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2Co$ p.f. 215-217°

trov. %: Co 9,59.
per $C_{32}H_{24}N_6Cl_2$ Co calc. : 9,48.

Co-parabromofenilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N{=}N-(1)C_6H_4(4)Br\\ \diagdown NH_2\end{matrix}\right]_2Co$ p.f.235-237°

trov. %: Co 8,35.
per $C_{32}H_{24}N_6Br_2$ calc. : 8,29.

Co-paracetilfenilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup N=N-(1)C_6H_4(4)COCH_3 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}\right]_2 Co$ p.f. 270°

trov. %: Co 9,31.
per $C_{36}H_{30}N_6O_2Co$ calc. : 9,25.

Co-α'-naftilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix} \diagup N=N(\alpha')C_{10}H_7 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}\right]_2 Co$ p.f. 250°

trov. %: Co 9,22.
per $C_{40}H_{30}N_6Co$ calc. : 9,03.

I composti sopra elencati si ottengono col metodo di preparazione descritto per il nichel e fenilazo-β naftilamina e cristallizzano dagli stessi solventi entro cui si formano, oppure dallo xilolo, in cristalli molto scuri di color viola bruno.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

PATERNÒ E. — La trasmutazione degli elementi.

Come è noto W. Ramsay nel 1906 credette di avere ottenuto il litio per l'azione dell'emanazione sul solfato di rame, ma dovette subito ricredersi perchè il litio era contenuto appunto nel solfato di rame da lui adoperato. Ancora una volta dunque fu provato che la desiderata trasmutazione di un elemento in un altro, era la conseguenza di un errore sperimentale. E chi ha vaghezza di avere migliore cognizione di questo errore, nel quale Ramsay era caduto, non ha che a leggere le lettere da lui scritte al nostro Cannizzaro il 31 luglio, il 2 agosto 1906 ed il 5 maggio 1907 (1).

Era da presumere che quanto era occorso al Ramsay, e ad altri prima di lui, dovesse servire di ammonimento ai futuri. Ma così non è avvenuto, e qualche anno addietro è stata annunziata la trasmu-

(1) *S. Cannizzaro*, Scritti vari e Lettere inedite pubblicate per cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata, nel centenario della nascita. (Roma, 1926).

tazione del mercurio in oro, e molti uomini di scienza l'hanno creduta e degli industriali hanno fatto brevettare il processo.

Oggi è la volta della trasformazione dell'idrogeno in elio ([2]).

Come non mi sembrò seria la scoperta del Ramsay della quale ebbi cognizione appena ne scrisse al Cannizzaro, e come non mi sembrò seria quella della mutazione del mercurio in oro, così ho, vorrei dire, la certezza che quella della mutazione dell'idrogeno in elio avrà la medesima sorte delle precedenti.

Ma gli autori non hanno provato se nelle stesse condizioni in cui essi hanno operato, sostituendo all'idrogeno un altro gas (l'azoto, l'argo, ecc.) si avevano gli stessi risultati? Così solo poteva cominciare ad acquistare un certo grado di probabilità la supposizione che l'idrogeno intervenisse nella generazione dell'elio.

Ma allo stato delle cose, dopo 20 anni, resto sempre dell'opinione manifestata nel discorso letto pochi mesi prima dell'affermazione del Ramsay, al VI Congresso Internazionale di Chimica applicata tenuto in Roma nel 1906, nella seduta inaugurale del 26 aprile dello stesso anno. Dissi allora:

« Ed anche la chimera antica della trasmutabilità dei metalli, sembra che, sotto nuova forma e più concreta, voglia tornare ad agitare l'irrequieto spirito dell'uomo. Quando sorse la nuova chimica, fondata sulla nozione dei corpi semplici e sulla costituzione atomica della materia, la trasmutabilità dei metalli fu considerata, ed era infatti, incompatibile con il concetto dell'atomo, ed il problema che fu il sogno degli alchimisti, sembrò tanto assurdo quanto quello del moto perpetuo e della quadratura del circolo. Ma ben presto al concetto dell'atomo indivisibile e sostanzialmente diverso pei vari corpi semplici, andò sostituendosi quello dell' unità della materia; e già il Faraday nel 1816 discutendo di un quarto stato della materia più attenuato del gassoso, fra i problemi di cui si attendeva la soluzione della chimica, metteva quello della realizzazione dell'idea della scomposizione e ricomposizione dei metalli. Esaminando i progressi delle teorie chimiche e fisiche negli ultimi anni, può giustificarsi il pensiero che l'illusione e la speranza degli alchimisti possa diventare cosa reale e viva. La teoria degli elettroni, così seducente, e che tanti fenomeni spiega in modo mirabile, ha bandito dalla scienza il dogma della invariabilità dell'atomo chimico. Anche dal lato sperimentale il problema è stato affrontato, negli ultimi anni, e se riuscì facile dimostrare erronea la

([2]) *F. Panebh* e *K. Peters*, Ber., 59, 2039 (1926).

trasformazione del fosforo in arsenico, resta sempre, raggio luminoso di vivida speranza, la trasformazione del radio e di altri corpi in elio.

« Il problema è quindi nuovamente posto alla discussione ed alla ricerca, e non si tratta più di un desiderio vago, di un segno di menti esaltate, non è più sete di oro che lo vivifica, ma ha fondamento sopra principii scientifici solidalmente basati. È bensì vero che, anche ammessa l'unità della materia, con la teoria sviluppata da Lord Kelvin, che gli atomi debbono considerarsi come piccoli vortici formati nel fluido unico, e con la dimostrazione matematica dell'Helmoltz che questi vortici, una volta formati, in certe condizioni, debbono rimanere eternamente costituiti dalle stesse particelle, può conciliarsi il concetto dell'unita della materia con quella della immutabilità dell'atomo chimico; ma il problema ha così grande attrattiva e la sua soluzione porterebbe a sconvolgimento così profondo nella vita economica ed industriale del mondo, quanto nessun altro mai. Generare un corpo semplice da un altro, indipendentemente dalla trasformazione di un metallo vile in nobile, significa rompere ogni limite al campo in cui, la esistenza di quantità determinata dei vari elementi, costringe oggi l'attività dell'uomo, e significa rendere inesauribile la potenza produttrice delle nostre officine, anche perchè dalla trasformazione di un corpo semplice in un altro, alla produzione artificiale di corpi nuovi con proprietà volute, il passo non sarebbe troppo grande.

« Esso è dunque il maggiore dei problemi della Chimica applicata, ed è insieme problema elevatissimo di filosofia naturale. Consentite adunque che intorno ad esso mi soffermi per un istante.

« E' fatto, non è ipotesi, che gli innumerevoli corpi che finora sono stati studiati, abbandonando anche la distinzione di composti definitivi e di miscugli, possono risolversi in pochi corpi indecomponibili, dalla cui unione nascono tutti gli altri. Questi corpi elementari, che sono gli stessi che si rinvengono nel sole e negli astri, è oggi generalmente ammesso che siano formati dalla medesima materia primordiale, da elettroni variamente condensati come il risultato della condensazione di materia ancora più attenuata.

« Ora, non mi sembra strana l' ipotesi che dall'etere sparso per lo spazio infinito in massa omogenea, col volgere di un tempo che non può computarsi nè ad anni, nè a secoli e come risultato di quella legge universale dell'instabilità dell'omogeneo, per la quale tutto va progressivamente aggregandosi, si sia parzialmente la materia riunita e condensata in elettroni, e che questi alla loro volta abbiano formato gli atomi dei vari elementi, per un processo di evoluzione lentissimo da paragonarsi alla serie lentissima di fenomeni, avvenuti in epoca succes-

siva sulla terra, per effetto dei quali dalla materia inerte si è passato alla materia organizzata e da questa alla specie Gli studi sulla origine della specie debbono servirci di guida per spiegare la genesi degli elementi. Come dal protoplasma si è formata la cellula e da questa l'individuo organico, così dall'etere si son potuti formare gli elettroni e da questi gli atomi.

« Se noi consideriamo gli atomi come il prodotto di evoluzione della materia primordiale, non potremo certamente negare che essi possono ulteriormente evolversi ; ma ciò sarà col tempo infinito, mentre fintantochè la terra ove viviamo resterà quello che è, essi dovranno rimanere quelle che sono. Il supporre la trasmutabilità di un corpo semplice e però di un atomo in un altro, agli occhi nostri si presenta come un problema della stessa natura di quello delle possibilità della trasformazione di un animale o di un seme in un altro, solo perchè tutti gli animali e tutte le piante sono formati dagli stessi elementi essenziali. Così il concetto dell'unità della materia, l'ipotesi che gli elettroni siano elementi costitutivi dell'edificio atomico, non conduce necessariamente alla conseguenza della possibilità della loro reciproca trasformazione. Gli atomi ed i corpi semplici debbono invece considerarsi come il risultato di un processo evolutivo della materia primordiale, come le specie animali e i vegetali sono il risultato della evoluzione del protoplasma e delle cellule primitive. Esaminando adunque con largo concetto il problema della trasmutabilità dei corpi, e senza bisogno di accettare l'ipotesi di vortici eternamente immutabili, possiamo oon gli stessi criteri dell'origine della specie, conchiudere che esso è indipendente dell'uomo e che la sua soluzione non possiamo attendere da studi per quanto perseveranti dei nostri laboratori e delle nostre officine. Nel tempo infinito e nella infinita mutabilità delle cose, nulla poi deve dirsi impossibile ».

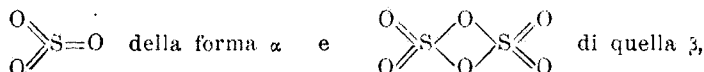
Ed oggi non ho nulla da variare. Posso però aggiungere che il mio modo di vedere non esclude che fra gli atomi di uno stesso elemento possono notarsi delle differenze, come esistono differenze fra le varietà di una stessa specie animale e vegetale, e come nelle stesse varietà possono aversi dei tipi selezionati.

A coloro poi che si occupano di questi argomenti, raccomando di non dimenticare fra tanti insegnamenti del passato, la storia del flogisto, della forza vitale e le polemiche sulla generazione spontanea.

Roma. – Dicembre 1926.

ODDO Giuseppe — Sulle anidridi monosolforica e disolforica e su una nuova anidride solforica: la colloidale. - Nota II.

Nel primo lavoro pubblicato su questo argomento molti anni addietro ([1]) determinai il peso molecolare delle due varietà d'anidride solforica conosciuta, la liquida o α e la solida comune, fibrosa o β in soluzione nell'ossicloruro di fosforo col metodo crioscopico, ed ottenni per la prima nelle due determinazioni, eseguite isolatamente, 75,4 e 78,1 (SO_3=80); e per l'anidride fibrosa valori più elevati, ma discordanti tra loro, e cioè con un campione vecchio di più anni, che esisteva in laboratorio, M=170,0; 166,6; 161,4 e 157,5; e con quella preparata da recente 122,7; 118,5; 120,8 (S_2O_6=160). Attribuii tale discordanza all'età diversa dei due campioni d'anidride, ma non ne potei dare la conferma per mancanza di prodotto vecchio, e conchiusi per la formola dimera dell'anidride fibrosa, dando la costituzione:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S{=}O \quad \text{della forma } \alpha \quad \text{e} \quad \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!\begin{matrix} / O \backslash \\ \backslash O / \end{matrix}\!S\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \quad \text{di quella } \beta,$$

riservandomi di chiarire tale comportamento in altri lavori.

Mostrai allora inoltre il comportamento chimico molto diverso delle due varietà di anidride, del tutto in accordo con queste formole. Basti perciò rammentare che mentre quella liquida carbonizza immediatamente un tessuto organico, la fibrosa l'ho potuta perfino premere rapidamente tra le dita senza risentirne alcun danno.

Dello studio di queste due anidridi ho continuato sempre ad occuparmi, ma a lunghi intervalli, a causa dei due cambiamenti di sede che in seguito ho fatto, delle difficoltà trovate nei due laboratori che sono passato a dirigere e specialmente in quest'ultimo, e delle cure speciali richieste dalla natura dell'argomento. Le ricerche che ora pubblico assieme col Dott. A. Casalino, che ebbi assistente nell' Università di Pavia, furono ivi eseguite in massima parte nel 1914-15; ma sopraggiunti prima la nostra entrata in guerra e poi il mio trasloco a Palermo soltanto ora le ho potute completare.

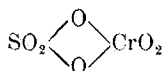
([1]) Questa Gazzetta, 31, II, 158-170 (1901); Rend. accad. Linc. L. 5°, X, 207 (1901) e Bull. Soc. Chim., 25, 897 (1901).

Frattanto parecchi lavori sono comparsi su questo interessante argomento, che sarà bene riassumere brevemente per far conoscere lo stato attuale di questi studi.

Subito dopo la mia pubblicazione Schenk ([2]), con osservazioni dilatometriche fatte a 35°, trovò che la molecola dell'anidride α tende ad associarsi, dando il sistema in equilibrio $2SO_3 \rightleftarrows (SO_3)_2$ con variazione di volume.

Nel 1907 ([3]) M. Bodenstein e C. G. Fink, determinandone la densità di vapore col metodo di Dumas a 99°,2, ne ottennero il peso molecolare 80,74, media di tre determinazioni concordanti. Essendo $SO_3=80$ conclusero che a quella temperatura l'anidride solforica si può considerare come un gas ideale.

Nel 1909 A. Pictet e G. Karl ([4]), riscaldando assieme in tubo chiuso a 75° per sei ore an. cromica e an. solforica, ottennero il solfato di cromile:

$$SO_2\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}CrO_2$$

di costituzione analoga a quella da me proposta per l'an. disolforica, il quale con acqua si decompone subito in ac. cromico ed ac. solforico.

Nel 1912 D. M. Lichty ([5]), ripetendo la determinazione del peso molecolare delle due anidridi solforiche α e β in ossicloruro di fosforo non constatò le anomalie da me osservate e ottenne per tutte e due valori corrispondenti alla molecola semplice.

In questo lavoro egli non tenne alcun conto della questione dell'età dell'anidride fibrosa, da me messa in rilievo, poichè eseguì le sue determinazioni sempre con campioni preparati da recente; si lasciò sfuggire la grande influenza che esercita il tempo sui risultati di quelle determinazioni, perchè l'anidride disolforica tende a dissociarsi rapidamente nella monosolforica; e ciò che è più grave, non osservò che essa reagisce col solvente dando miscele isomorfe in tutte le proporzioni ed inoltre il composto definito $SO_3.2POCl_3$, come dimostrerò in questa e nella nota seguente — fatti tutti che dànno la conferma e la spiegazione delle anomalie da me constatate nella Nota I. Le di lui ricerche restano pertanto prive di ogni interesse, come vedremo.

([2]) Ann. 316, 1 (1901). ([3]) Z. phys. Chem. 60, 24 (1907). ([4]) Bull. Soc. Chim., [4], 3, 1114-26 (1909). ([5]) J. Am. Chem. Soc. 34, 1440-48 (1912).

Nel 1913 H. Giran [6] constatò che l'anidride preparata da lungo tempo fonde più difficilmente che quando è di preparazione recente, come aveva osservato Weber. Ne dedusse che l'anidride fibrosa risulta da una parte cristallizzata mescolata con una varietà amorfa in quantità tanto più grande quanto più antico è il campione.

In un lavoro successivo, ma dello stesso anno [7], applicando all'anidride solforica la formola di Trouton, modificata da De Forcrand $\frac{L+S}{T} = K$, nella quale L è il calore molecolare d'evaporazione di SO_3 liquido, S è il calore di solidificazione di SO_3, tutto in grandi calorie, e T è il punto di ebollizione di SO_3 in gradi assoluti; ed adottando per l'anidride solforica liquida il peso molecolare $80 = SO_3$, trovò la costante uguale a 35,8 invece di 30, valore medio fornito da molti corpi. Dimostrò così che l'anidride solforica liquida si trova in uno stato più complesso che sotto forma di vapore.

Nel 1922 Berthoud [8] pubblicò d'aver ottenuto dei tubi di anidride solforica chiusi alla lampada nei quali soltanto in parte era avvenuta la trasformazione della forma α nella β e in pochi giorni; poscia dopo quattro anni le due forme erano rimaste a contatto inalterate. Ne ricavò la conclusione che la forma β non è una semplice modificazione di SO_3, ma probabilmente un prodotto d'idratazione, che contiene quantità estremamente piccole di acqua, e cioè su mille molecole di SO_3 una molecola di acqua o anche meno.

Avrò appresso occasione in questa memoria di dimostrare l'assurdità di questa ipotesi, esponendo osservazioni analoghe fatte nel corso degli anni di queste ricerche.

Degni di nota sono invece i risultati che egli ottiene nello studio delle proprietà fisiche dell'an. solforica liquida. Deducendone dalla curva delle tensioni di vapore il calore molecolare di vaporizzazione, anch'egli trova un valore troppo elevato per la formola di Trouton: $\frac{L}{T} = 32,5$; e, come Giran, ne ricava che il triossido di zolfo liquido ha molecole associate, e che il grado d'associazione diminuisce rapidamente col crescere della temperatura. Trova conferma a questa conclusione determinandone il valore *f* della formola di Van der Waals, misurandone la tensione superficiale ed applicandovi la formola di Ramsay e Schields, mostrando che non segue la regola del diametro rettilineo di Mathias.

L'associazione molecolare scompare quasi totalmente al punto critico.

[6] Compt. Rend. Ac. Sc. **157**, 221 (1913). [7] Ibidem p. 375. [8] Helv. Ch. Acta **5**, 513 (1922), e J. Chimie phys. **20**, 79 (1923).

Nello stesso anno M. Le Blanc e C. Rüble ([9]), studiando la tensione di vapore dell'an. solforica, credono d'essere riusciti a differenziarne quattro varietà, che distinguono con le lettere *a*, *b*, *c*, *d*. Chiamano pertanto l'anidride solforica « camaleonte chimico ».

Nel 1924 A. Smits e P. Schoenmaker ([10]), con una serie di ricerche analoghe a quelle di Le Blanc e Rüble, arrivano alla conclusione che il triossido di zolfo esiste sotto tre forme, e cioè la liquida, da loro detta glaciale; una forma fibrosa come asbesto, instabile, a punto di fusione basso, che si trova nell'anidride solforica del commercio, spesso in maggior quantità; e la terza pure asbestiforme, ma stabile, a punto di fusione più elevato. Mostrano inoltre che la forma liquida risulta di due pseudocomponenti α e β, che tendono a mettersi in equilibrio, assumendo allora l'anidride il comportamento di sostanza unitaria ([11]).

Molta letteratura, come si vede, si è raccolta intorno all'anidride solforica e le varietà che presenta: ciò dimostra assieme la difficoltà e l'importanza, l'una e l'altra eccezionali, che presenta lo studio di questo argomento, accennate avanti.

Dal breve riepilogo che, per ordine cronologico, ne ho fatto, risulta evidente come, secondo le ultime ricerche pubblicate finora, che sono quelle di Smits e Schoenmaker, la questione si trova oggi al medesimo punto in cui la lasciai venticinque anni addietro, che cioè dell'anidride solforica a temperatura ordinaria ne esistono la varietà liquida o α, da me dimostrata molto attiva, cioè la monosolforica, le cui molecole allo stato liquido sono in parte associate ed hanno inoltre una grande tendenza a polimerizzarsi; quella fibrosa o anidride comune, cioè la disolforica o β, chimicamente da me dimostrata molto meno attiva della precedente; e una terza varietà che si forma con l'invecchiamento secondo un'antica osservazione fatta da Weber, confermata dalle determinazioni crioscopiche in ossicloruro di fosforo da me pubblicate nella prima Nota, dal nuovo studio sulla fusibilità (che sarà meglio dire di dissociabilità, come vedremo) fatto da Giran, e da quello più recente della tensione di vapore di Smits e Schoenmaker.

Le ricerche che esporrò in questa ed in tutte le Note successive daranno conferma di questo stato di cose assieme a parecchi altri fatti nuovi.

([9]) Chem. Zentr., III, 522 (1923). ([10]) J. Chem. Soc., 125, 2554-2573 (1924).

([11]) Mentre era sul punto di spedire questa e tutte le note successive per la pubblicazione è comparso nel fascicolo dello stesso periodico Journ. Chem. Soc. London, 1108 (1926) una seconda interessante memoria del medesimi autori, nella quale, col medesimo indirizzo sperimentale, confermano i risultati pubblicati nella prima, dandone maggiori dettagli.

In questa memoria esporrò i metodi di preparazione dei campioni d'anidride solforica serviti per tutte queste indagini; le osservazioni compiute su alcuni di questi campioni conservati per molti anni, che mi condussero alla scoperta di una varietà ialina di anidride solforica; e finalmente i risultati di nuove determinazioni di peso molecolare in ossicloruro di fosforo eseguite con le tre varietà di anidride: la liquida, la fibrosa e la ialina.

I.

A) Preparazionr dell'anidride solforica liquida.

Fu fatta di solito riscaldando l'ac. pirosolforico; raramente riscaldando l'ac. solforico con anidride fosforica.

Per ottenere facilmente l'ac. pirosolforico ricco di SO_3, pur avendo a disposizione l'oleum comune a circa il 20 $^0/_0$, poco adatto allo scopo, veniva tagliato in alto il collo ad uno dei palloni di vetro, chiusi alla lampada, oontenente gr. 100 d'anidride fibrosa del commercio e si riempiva per circa 4/5 del suo volume dell'oleum suddetto: non avviene sensibile variazione termica, ed agitando la massa fibrosa per mezzo di una bacchetta di vetro l'anidride in poco tempo si scioglie completamente, e più facilmente riscaldando con accuratezza a bagno di lega metallica. Se invece, versato l'oleum, si lascia la bolla a se in essiccatore, la soluzione si compie in circa un giorno. Volendo impiegare in più volte la soluzione ottenuta conviene decantarla in boccetta a pareti spesse, munita di buon turacciolo a smeriglio e conservarla in essiccatore su anidride solforica.

Il riscaldamento dell'ac. pirosolforico per ottenere l'anidride solforica liquida conviene farlo, a poco a poco, pure a bagno di lega metallica. Con una soluzione così concentrata la distillazione di SO_3 incomincia regolarmente quando il bagno segna circa 200°, e continua lasciando innalzare lentamente la temperatura sino a 250°. Per la distillazione abbiamo impiegato una storta a collo lungo, unita a smeriglio ad un'altra analoga che fa da collettore, alla sua volta chiusa pure a smeriglio da una valvola ad acido solforico, come nella fig. 1.

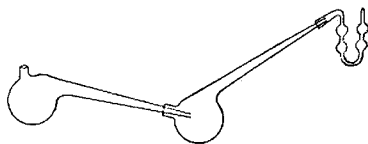



Fig. 1.

B) Preparazione di bolle contenenti una quantità pesata d'anidride solforica liquida o fibrosa

(con A. Casalino).

Abbiamo impiegato un metodo analogo a quello descritto da Lichty (l. c.), facendo uso dell'apparecchio a tubo di Faraday rappresentato dalla fig. 2, della lunghezza complessiva di circa cm. 30.

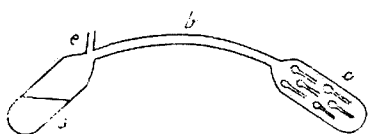



Fig. 2.

Esso risulta di una grossa provetta (o pallone) *a*, unita per mezzo d'un tubo di vetro *b*, piegato ad angolo ottuso largo, ad un'altra provetta *c* che, prima di saldarla al tubo, è stata riempita di piccole bolle di vetro sottile a tubo capillare, portante ciascuna o un'intacca, o uno o più noduli di vetro, ovvero il tubo capillare diversamente lungo o piegato per poterle riconoscere. Ciascuna di esse è stata previamente pesata ed è stata collocata nella provetta *c* col capillare in basso. Al tubo di congiunzione *b* ed in vicinanza della provetta *a* è stato saldato un tubo di vetro *e*.

Disseccato bene l'apparecchio facendovi il vuoto per mezzo del tubo *e*, e contemporaneamente riscaldandolo, per mezzo dello stesso tubo *e* s'introducono in *a* prima una certa quantità d'anidride fosforica e poi l'anidride solforica liquida, preparata come sopra; si fa nell'apparecchio un'accurata rarefazione tenendo *a* immerso in miscela frigorifera per evitare perdite di SO_3, si chiude *e* alla lampada e, sollevando sufficientemente *c*, si fa ricadere a mite calore per otto ore. Si dispone quindi l'apparecchio a distillare, come nella fig. 2, e quando la provetta *c* è sufficientemente riempita di SO_3 liquida si rompe accuratamente la punta affilata del tubo *e*, facendo entrare aria disseccata attraverso acido solforico e anidride fosforica, che fa riempire di anidride le bolle. Posta ora la provetta *c* in miscela frigorifera si fa di nuovo il vuoto da *e*, si distilla da *c* in *a*, ripetendo la stessa operazione 3 o 4 volte. Alla fine quando tutte le bolle sono riempite di anidride solforica liquida, si decanta l'eccesso di questa anidride da *c* in *a*, si taglia la provetta *c*, le singole bollicine di vetro si chiudono alla lampada nell'estremità capillare, si lavano, si asciuttano e si ritornano a pesare.

Per ottenere l'anidride fibrosa, versate le anidridi fosforica e solforica liquida in *a*, messa la provetta *a* nel miscuglio frigorifero, praticato il vuoto e chiuso *e* alla lampada, dopo aver fatto ricadere per una o due ore si distilla in *c*, si rompe la estremità di *e* e le bolle riempite di SO_3, così non del tutto anidro, si chiudono alla lampada e si ritornano a pesare. Dopo poco tempo l'anidride diventa fibrosa.

II.

A) Constatazioni fatte su alcuni campioni d'anidride solforica preparata da molti anni del tutto anidra, in bolle. – Scoperta dell'anidride solforica ialina.

Nella primavera del 1915 avevamo preparato col dott. A. Casalino, nel modo indicato sopra, parecchie bolle di vetro contenenti quantità note d'anidride solforica liquida del tutto anidra ed altre di anidride fibrosa. Venuta la guerra, sospeso il lavoro, ne rimasero alcune che trasportai nella nuova sede a Palermo. Osservandole nel luglio 1923, subito dopo la suddetta pubblicazione di Berthoud, trovai che qualcuna si era rotta e le indicazioni che ciascuna portava in pezzettini di carta infilati nei capillari erano distrutte dai vapori d'anidride solforica; di tutte le rimanenti in nessuna l'anidride era rimasta del tutto liquida: in *tre* vi era poco liquido assieme ad una massa amorfa ialina, d'aspetto simile quasi a vasellina, di cui solo una con accenno a cristallizzazione a fibre anch'esse ialine; *cinque* bolle contenevano massa amorfa più o meno ialina, senza liquido, con aspetto di vasellina e due di paraffina, e qualcuna anche con qualche accenno a formazione di fibre ialine; *una* risultava da una parte della bolla di poltiglia amorfa poco ialina, e dalla parte opposta di aghi; e *sette* avevano massa fibrosa bianca con aghi, dei quali alcuni alquanto lunghi.

Di queste bolle allora ne impiegai una ialina e un'altra fibrosa per ricercarvi l'acido fosforico, nel dubbio che nell'azione prolungata a ricadere sull'anidride fosforica parte di questa non fosse entrata in combinazione; ma non ne trovai. Delle rimanenti nel febbraio 1926 presentavano tutte contenuto solido, che in *cinque* era amorfo ialino con aspetto di vasellina (*tre*) o di paraffina (*due*); in tre ialino fibroso; mentre le sei rimaste contenenti anidride perfettamente bianca fibrosa aghiforme o cristallina compatta conservavano l'aspetto del tutto inalterato.

I campioni ialini immersi in miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale diventarono tutti di aspetto bianco cristallino; ma, tolti dal bagno, ciascuno riacquistò a temp. ord. lo stato ialino che aveva prima, vasellinico o paraffinoso.

Per studiare in queste due varietà, la ialina e la bianca fibrosa, simultaneamente l'azione del calore, avvalendomi del tubicino capillare lungo che portava ciascuna bolla, ne legai, per mezzo di un piccolo turacciolo prismatico di sughero e di filo, una di ciascuna varietà ad un termometro, in modo che la bolla di ciascuna fosse corrispondente alla stessa altezza ed equidistante dal bulbo, e, immerso il bulbo del termometro con esse dentro un bagno di acqua distillata (per evitare la formazione di bollicine d'aria che ostacolano l'esatta osservazione), posto alla sua volta dentro un altro, riscaldai su rete metallica con amianto molto lentamente, raggiungendo il massimo dopo due a quattro ore, togliendo perciò spesso la lampada, e agitando con lo stesso termometro.

Studiai da prima l'anidride ialina vasellinica, che indicherò con I, assieme alla bianca fibrosa F. Riporto nel seguente quadro i tempi impiegati per raggiungere le varie temperature e tutte le osservazioni fatte. Il contenuto di ciascuna bolla era di circa un decigrammo.

Col raffreddamento del bagno avvenuto durante la notte il contenuto di ciascuna bolla si trovò qual'era prima, cioè solido bianco compatto o fibroso nella F, e ialino vasellinico nella I; e così si trovarono dopo altri due mesi, quando furono sottoposti nelle medesime condizioni di nuovo all'azione egualmente lenta del calore, dando risultati analoghi. Anche ora la F incominciò a liquefarsi a 30-35° e a 55° era divenuta un liquido mobile, quasi del tutto limpido; la I incominciò a fondere a 42°,5, ma a 60° contiene ancora all'orlo del liquido una parte ialina non fusa, che sparì del tutto solo a 80° agitando il liquido.

Il liquido di I anche ora opalescente sino a 60-70°, lo era diventato poco a 80°.

Togliendo le due bolle dal bagno caldo la F si rapprese subito a temp. ord. nella massa compatta e fibrosa che aveva inizialmente. La I dopo 15' era ancora liquida; ma la dimane, dopo 14 ore, si trovò rappresa nella massa vasellinica originaria.

Di queste due bolle ripetei lo studio dell'azione lenta del calore crescente per altre due volte, e cioè la terza a 16 ore dalla fusione precedente, e la quarta soltanto dopo 4 ore dalla terza. In tutti e due i campioni allora la liquefazione incominciò a circa 30° e fu completa a 50-55°, dando però sempre la F un liquido quasi del tutto limpido e la I un liquido opalescente; e inoltre col raffreddamento la F ritornò

subito massa solida bianca compatta fibrosa, e la I, pochi minuti dopo, una massa ialina vasellinica, com'era prima.

Temperatura	Tempo impiegato per passare da una temperatura alla successiva, in minuti primi	OSSERVAZIONI FATTE CON L'ANIDRIDE	
		F	I
25°	5'	Inalterata.	Inalterata.
30°	5'	Incomincia a staccarsi dalle pareti e a liquefarsi.	Idem.
35°	10'	Progredisce la liquefaz	Idem.
40°	10'	Circa la metà e alla periferia è liquefatta; il resto è solido, nella parte centrale, e pur essendo fibroso acquista aspetto alquanto ialino.	Idem.
43°	20'	Continua la liquefaz.	Idem.
50°	20'	Pare completamenie liquefatta, ma togliendola dal bagno vi si osserva agitando una piccola parte ialina in sospensione.	Incomincia a liquefarsi.
52°,5	12'	Idem. Il liquido è limpido e riempie quasi metà della bolla.	La liquefazione è poco aumentata.
55°	10'	Idem.	Idem.
61°	8'	Idem.	Buona parte è liquefatta e si è raccolta al fondo.
70°	20'	Idem.	Resta soltanto piccola parte ialina attaccata alle pareti. Il liquido non è limpido, bensì evidentemente opalescente e riempie un po' meno della metà della bolla.
73°	70'	Idem.	Idem. Il liquido è un po' meno opalescente.
	190' = ore 3 e 10'		

Si sospende l'osservazione.

Impiegando altre due bolle, di cui anch'esse una fibrosa compatta e l'altra ialina vasellinica, pure di circa un decigrammo ciascuna e

sempre riscaldando con uguale lentezza e nelle medesime condizioni, alla prima azione ottenni risultati del tutto corrispondenti a quelli della prima serie precedente, cioè la F incominciò a liquefarsi a 30–35°, quasi la metà era liquida a 40-42°,8, e completamenle a 60–65° dando un liquido mobile, limpido che riempiva circa la metà della bolla; invece la I rimase inalterata sino a 40°, incominciò a liquefarsi molto lentamente a 42°,8 ; a 60-65° conteneva ancora in seno alla parte liquida notevole quantità di massa ialina che impediva lo spostamento del liquido agitando, e questa è ancòra di circa $^{1}/_{3}$ dell'intero a 70°, e a 80-82° ne rimaneva una piccolissima parte, che sparì a 90°. Il liquido della I, anche ora opalesceute a 60-70°, diventò quasi del tutto limpido a 90°.

Col raffreddamento ripresero tutti e due i campioni lo stato iniziale; ma, forse per la più elevata temperatura subìta, più lentamente che nel caso precedente: dopo 4 ore di riposo all'aria sia la F che la I erano liquide; dopo 7 ore la F si era rappresa nella massa solida bianca fibrosa o compatta iniziale; la I era ancora liquido scorrevole quasi limpido, però le pareti della bollicina soprastanti al liquido si presentavano rugose o perchè attaccate dalla SO_3, o perchè vi si era già incominciata a depositare dell'anidride ialina. Il giorno dopo la I era ancora per $^{2}/_{3}$ liquida e $^{1}/_{3}$ ialina. Dopo un altro giorno la trovai tutta rappresa nella massa ialina vasellinica iniziale.

Ripetendo allora il trattamento termico trovai anche ora riavvicinate le temperature di liquefazione della I a quelle dellc F, come nella terza e quarta della serie precedente, ed anche ora col raffreddamento riottenni i due tipi diversi di anidride iniziale.

Al medesimo studio sottoposi una delle due bollicine che possedeva di anidride ialina paraffinosa in confronto sempre con un'altra bolla di anidride bianca compatta fibrosa. Il contenuto di questo bolla I, di circa tre decigrammi, occupava $^{4}/_{5}$ del volume di essa e i risultati furono del tutto analoghi a quelli ottenuti con l'anidride ialina vasellinica. La liquefazione incominciò dal bordo della massa paraffinica tra 42-45° dopo 53′ di riscaldamento, quando il campione della F, di circa dgr. 1, era quasi completamente liquefatto; col progredire della temperatura e della liquefazione la massa da paraffinica acquistò l'aspetto vasellinico; a 65°, dopo ora 1,51′ di riscaldamento, ne era liquefatta circa la metà, dando un liquido opalescente; a 70° circa $^{2}/_{3}$, a 80° circa $^{3}/_{4}$, a 90 si ebbe liquefazione rapida e completa di tutto il resto ialino e il liquido divenne limpido. Col raffreddamento si notò, agitando, una piccola nubecola ialina, molto fioccosa, che forse era sfuggita alla liquefazione restando attaccata alle pareti della bolla, ma il resto rimase

liquido uu poco torbido dal 10 giugno 1921 in cui fu fatta l'esperienza ad oggi 20 luglio 1926. Appena immersa nel miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale si rappiglia in una massa bianca cristallina; ma portata a temp. ord. in massima parte ritorna a fondere (da $^{4}/_{5}$ a $^{2}/_{3}$) dando un liquido torbido reso tale dalla varietà ialina che tappezza le pareti. La temperatura elevata di 90° perciò ha fatto sì che la massima parte dell'anidride ialina si è dissociata nell'anidride monosolforica, che solidifica a 16°,4. A fine di dicembre alla correzione delle bozze di stampa, ho trovato tutto rappreso in una massa bianca paraffinosa, che riempie tutto l'interno della bolla, di aspetto del tutto identico a quello primitivo.

Da queste osservazioni per la lentezza con cui avviene la liquefazione in due o più ore, con la quantità di dgr. 1 a 3 di sostanza, risulta anzitutto dimostrato che l'azione del calore non determina nelle due varietà di anidride una semplice fusione, bensì una dissociazione, che però deve ritenersi non del tutto completa al momento in cui tutta la massa si presenta liquefatta, perchè col raffreddamento ciascuna delle due varietà di anidride ripiglia il suo aspetto primitivo; il che si può spiegare ammettendo che delle molecole non dissociate rimangano disciolte in quelle dissociate agendovi da innesco, nello stato di disidratazione assoluta o meno che ciascuna varietà richiede. Perciò ho voluto usare l'espressione liquefazione invece di fusione.

Riepilogando, si può dire che l'anidride bianca compatta o fibrosa incomincia a liquefarsi a 30-32° ed a 50-55° (riscaldamento lento) è completamente liquefatta; quella ialina, vasellinica o paraffinosa, incomincia a liquefarsi a circa 42°,5, ma non raggiunge la liquefazione completa che a circa 90° (sempre con riscaldamento lento), ed a quella temperatura il liquido che fornisce, da prima, sino a circa 80°, torbido opalescente, diventa limpido. Questi caratteri fanno differenziare perciò del tutto nettamente queste due varietà di anidride.

— Prima di procedere oltre ho voluto ricercare se il fatto che la varietà ialina fornisce sino a circa 80° un liquido torbido, opalescente, mentre lo è pochissimo quello dato dalla varietà fibrosa, non si debba attribuire ad attacco che esercita l'anidride solforica anidra a lungo andare sul vetro con formazione di SiO_2,$CaSO_4$ e Na_2SO_4 o K_2SO_4, che rimanendo in soluzione ne abbassano il punto di congelamento di 16°,4, donde la permanenza di alcune goccioline liquide constatate nel 1923 in tre bolle a contenuto ialino, detto avanti.

A questo scopo impiegai le due bolle di anidride ialina vasellinica usate per lo studio termico e una delle due bolle con anidride ialina paraffinica e determinai in ciascuna di esse la parte solubile in acqua e

non volatile. Pesata la bolla l'apriva in una capsula di platino, trattava accuratamente con acqua e filtrava raccogliendo sul filtro a ceneri tarate i frantumi di vetro per conoscerne il peso (assieme a SiO_2 e $CaSO_4$ che eventualmente vi si potessero trovare) incinerendo il filtro, e per differenza ricavare il peso dell'anidride di ciascuna bolla, che risultò rispettivameote di gr. 0,1164, gr. 0,1038 e gr. 0,2512. La soluzione filtrata di ciascuna fu portata a secco in crogiuolo di platino; il residuo calcinato e pesato diede rispettivamente un contenuto di gr. 0,0003, gr. 0,0000 e gr. 0,0006 nella prima, seconda e terza bolla. In quest'ultima cercai se nelle ceneri del filtro vi fosse silice con la perla al sal di fosforo e non ne trovai, e se vi fosse calcio e ac. solforico combinato, facendo bollire il resto con soluzione di carbonato sodico, e ne trovai tracce dell'uno e dell'altro.

Pertanto si può dire che l'anidride di queste bolle non contiene in soluzione costituenti del vetro o soltanto tracce; l'intorbidamento che presenta allo stato liquido è da attribuire a particelle piccolissime della stessa anidride non ancora liquefatte, che per l'aspetto ialino sfuggono alla diretta osservazione.

B) Ricerca dell'anidride ialina nell'anidride fibrosa vecchia.

Per eseguire questa ricerca impiegai un tubo vecchio a forma di pera (fig. 3), che trovai in questo laboratorio della capacità di cmc. 90, contenente circa gr. 5 d'anidride. Questa si presentava al fondo in parte cristallizzata aghiforme, in parte amorfa, di colorito bianco sporco, e sembrava inquinata da un liquido che non si separava capovolgendo la bolla. Il resto della bolla ed il collo tubolare di essa presentava lunghe e belle fibre bianche o aghi lunghi e sottili. Per ottenerne un riscaldamento lento la tenni immersa completamente in un termostato da conducibilità elettrica, che riscaldai con piccola fiamma. A 30-32° incominciò la liquefazione, e facendo inalzare la temperatura attraverso parecchie ore sino a 39° la massima parte dell'anidride diede un liquido rossastro come ac. solforico ordinario, e al disopra di questo rimase uno straterello continuo di sostanza ialina a struttura fibrillare, che formava come un sepimento nella bolla e continuava lungo le pareti di essa con fibre così sottili e lunghe che sembravano striature incise su uno straterello traslucido. Aprii allora

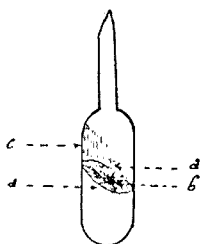



Fig. 3.

la bolla, feci gocciolare tutta la parte liquida e ritornai a chiuderla alla lampada. Presenta così essa l'aspetto dato dalla fig. 3, nella quale *aa* è il sepimento traslucido fibrillare, *c* sono le fibrille delle pareti, e *b* è un piccolo grumo di carbone formatosi nella chiusura del tubo antica o recente.

Col riposo a temp. ord. di circa 6 ore non si modificò il contenuto traslucido; soltanto al fondo della bolla il poco liquido rimasto diede tre ciuffetti di anidride bianca aghiforme.

Riscaldai il tubo lentamente, come al solito, a doppio bagno di acqua contenuta in becher, tenendolo tutto immerso. A 35° i tre ciuffetti aghiformi del tubo incominciarono a liquefarsi, e furono completamente liquidi a 40°; invece nell'anidride traslucida nulla si notò sino allora e soltanto a 50°, dopo ora 1,40′ di riscaldamento, il sepimento andò diventando più traslucido e le fibrille delle pareti si assottigliarano diventando più ialine. A 55°, dopo altri 10′, le fibrille delle pareti erano quasi sparite e dove il sepimento era attaccato alle pareti si formarono piccole goccioline. A 56°, dopo altri 10′, nel sepimento si aprì in un punto delle pareti un foro circolare che a poco a poco si andò allargando. A 60°, dopo altri 8′, il sepimento è in massima parte fuso, eccetto dove trovasi il grumetto nero, il quale resta sospeso a due filamenti traslucidi opposti. Con l'urto il granello cade e i filamentt suddetti si attaccano alle pareti con distribuzione fibrillare, rimanendo inalteratl fino a 65°, alla quale temperatura si fu costretti a sospendere l'osservazione.

Poichè tutto questo avveniva in una bolla che, come si è detto, era della capacità di cmc. 90 e con un contenuto di circa dgr. 1 di sostanza, non può restare più alcun dubbio che l'anidride vecchia contiene oltre la varietà fibrosa, che comincia a liquefarsi a 30-32°, quella ialina che si liquefà da 50° in su. Resta pure dimostrato che questa varietà oltre che allo stato amorfo può presentarsi anche sotto forma fibrillare, ma sempre ialina.

Ripetei la medesima ricerca della varietà iatina in una bolla di anidride fibrosa perfettamente bianca e ben cristallizzata, da gr. 50, acquistata presso la Casa Erba di Milano circa due anni prima, riscaldandola a lungo in un termostato a 40-42°, tenendola immersa e capovolta, facendo uscire due volte la parte liquefatta e ritornando a chiudere alla lampada. Dopo parecchie ore di tale riscaldamento, seguito dall'eliminazione suddetta del liquido, si ebbe un residuo scarso, quasi del tutto amorfo, che però col riposo a temp. ord. di più giorni si trasformò in una massa bianca di purissimi cristallini, analoghi a quelli che si formarono al fondo del palloncino da qualche goccia di

anidride solforica liquida raccoltasi dopo l'apertura di esso. Riscaldando nelle stesse condizioni il palloncino contenente così piccola quantità di sostanza per altre 8 ore tra 40–43°, soltanto una parte fuse e si raccolse nel collo della bolla capovolta, il resto costituiva tre piccole zone di sostanza ialina contenente sottilissime fibrille attaccate alle pareti. Aperta di nuovo la bolla per eliminare quella parte liquida ed esporre lo scarso residuo a più alta temperatura avvenne che l'estremità capillare saldata alla lampada rimase non completamente chiusa e nell'immersione nel bagno l'acqua penetrò nella bolla. Non resta tuttavia alcun dubbio che anche in questo campione d'anidride fibrosa vi era una certa quantità di anidride ialina, di cui una parte potè così essere separata, mentre dell'altra se ne sarà dissociata col riscaldamento a 40-43° troppo prolungato.

Dalle ricerche esposte risulta evidente che la quantità di anidride ialina contenuta in quella fibrosa del commercio deve dipendere dalla quantità d'idrato che contiene, esigendosi per la formazione dell'anidride ialina lo stato anidro assoluto.

III.

A) Comportamento crioscopico dell'anidride solforica liquida e di quella fibrosa in ossicloruro di fosforo

(in collaboraione con A. Casalino).

S'impiegò nei due casi anidride preparata pochi giorni prima in in quantità nota in bolle sottili chiuse alla lampada col metodo descritto avanti; e come solvente ossicloruro di fosforo del commercio, fornitoci dalla Casa Erba di Milano, che venne purificato col metodo descritto da G. Oddo e A. Mannessier [12], cioè facendolo ricadere per 2 ore e mezza su anidride fosforica in corrente di CO_2 secca, distillandolo a riparo dell'umidità, raccogliendo la frazione principale passata tra 106°,8–107° a pressione ordinaria, e cristallizzandolo parzialmente due volte con decantazione della parte liquida. Congelava a 0°,9.

Le determinazioni furono eseguite nell'apparecchio crioscopico tutto chiuso, con agitatore elettromagnetico descritto in altra memoria [13].

[12] Questa Gazzetta, 41. II, 216 (1911); 42, II, 199 (1912). [13] *G. Oddo*, questa Gazzetta, 47, II, 197 (1917)

La rottura della bolla in seno al solvente si otteneva schiacciandola col bulbo del termometro. Costante crioscopica K = 72 ([14]).

a) *Anidride solforica liquida.* — Determinato il punto di congelamento del solvente, facendovi cadere dentro la bolla contenente l'anidride liquida questa congelava subito in cristalli trasparenti, che, alla rottura della bolla si sciolsero rapidamente. Il tempo impiegato per la soluzione del contenuto di ciascuna di esse variò da 4 minuti primi per la prima bolla a 1 minuto primo per le successive.

Solvente	SO_3	Concentr.	Abb. term.	M
14,288	0,1096	0,767	0,551	100,2
—	0,1970	1,379	1,119	88,7
—	0,3312	2,318	2,047	81,5
—	0,4343	3,040	2,796	78,2
—	0,6066	4,245	4,120	74,1

Essendo $SO_3 = 80$, è evidente dai risultati delle due prime concentrazioni che dalla soluzione cristallizza una miscela isomorfa di solvente e sostanza disciolta.

La diminuzione graduale nei valori ottenuti nelle successive determinazioni non può attribuirsi ad assorbimento di umidità dall'atmosfera perchè, come si è detto, si operava in apparecchio del tutto chiuso; bensì ad azione disgregatrice che va esercitando l'anidride sulle molecole del solvente, dimostrate in altro lavoro in gran parte dimere ([15]), aumentando il numero delle particelle crioscopicamente attive.

Tutti questi dettagli sfuggirono nelle determinazioni crioscopiche eseguite nel 1901, perchè allora, volendo rendere il solvente assolutamente anidro, vi aggiungeva una quantità arbitraria di anidride solforica, e si assumeva come punto di congelamento di esso quello così raggiunto, quando cioè la suddetta azione disgregatrice dell'anidride sulle molecole del solvente andava compiendosi.

b) *Anidride solforica solida fibrosa.* — Operando in condizioni identiche a quelle dell'anidride liquida, alla rottura di ciascuna bolla in seno al solvente l'anidride fibrosa, preparata pochi giorni prima, come si è detto, si sciolse nel solvente molto più lentamente, e cioè per la prima bolla in 20 minuti primi, per la seconda in 7, per la terza in 8, per la quarta in 10, per la quinta in 8; però anche per questa

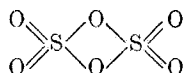
([14]) *G. Oddo* e *A. Mannessier*, questa Gazzetta, 41, II, 223 e 42, II, 199 (1912).
([15]) *G. Oddo*, questa Gazzetta, 32, II, 10 (1902) e 42, II, 198 (1912).

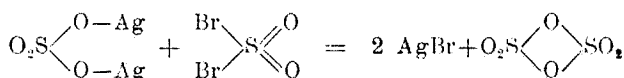
varietà di anidride si ripetè il fatto che a parità di peso la soluzione del contenuto della prima bolla avvenne più lentamente, dimostrando che le due anidridi modificano il solvente rendendolo più adatto a discioglierle.

Solvente	Sostanza	Concentr	Abb. term.	M
14,209	0 0878	0,6171	0,400	111
—	0,1676	1,1795	0,879	96,6
—	0,2391	1.6827	1.370	88,4
—	0,3360	2,3647	2.061	82,6
—	0,4255	2,9945	2,706	79,6

I valori ottenuti in queste esperienze sono tutti alquanto più alti di quelli forniti dall'anidride liquida, malgrado il tempo notevolvolmente più lungo che si è impiegato alle diverse concentrazioni per ottenere la soluzione, che, favorendo l'azione disgregatrice dell'anidride sul solvente, avrebbe dovuto far ottenere valori più piccoli. È da ritenere quindi che sebbene l'anidride fibrosa in presenza del soivente vada gradatamente dissociandosi in SO_3, che dà col solvente la miscela isomorfa, un certo numero di molecole di essa rimangono nelle successive aggiunte non dissociate come S_2O_6.

— Per definire se anche le molecole dimere danno miscele isomorfe col solvente mi fondai sulla formola di costituzione dell'anidride fibrosa da me data nella prima memoria :

$$O_2S{<}^{O}_{O}{>}SO_2$$

È noto che costituzione uguale vi avevano attribuito Odling e Abel [16] e ne avevano ottenuto la sintesi facendo agire il bromuro di solforile sul solfato d'argento :

$$O_2S{<}^{O-Ag}_{O-Ag} + {}^{Br}_{Br}{>}SO_2 = 2\ AgBr + O_2S{<}^{O}_{O}{>}SO_2$$

(16) J. Ch. London, 49, 584 (1886).

L'anidride fibrosa pertanto si può considerare come solfato di solforile. Se ciò fosse vero anche il cloruro di solforile:

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \!\!> SO_2$$

avrebbe dovuto dare con l'ossicloruro di fosforo soluzioni isomorfe.

Le determinazioni crioscopiche seguenti hanno confermato tale ipotesi:

$POCl_3$	SO_2Cl_2	Concentr.	Abb. term.	M
15,2978	0,0806	0,527	0.212	179
—	0,1814	1,187	0,559	152
—	0,2643	1,727	0.830	149
—	9,3755	2,454	1,214	145

Per SO_2Cl_2 si calcola $M = 135$.

A differenza perciò di quanto trovò Lichty (l. c.), ciascuna delle due anidridi ha crioscopicamente un comportamento proprio, diverso da quello dell'altra, in soluzione nell'ossicloruro di fosforo, malgrado l'anidride fibrosa o disolforica in questo solvente si dissocii nella monosolforica.

B) Comportamento crioscopico dell'anidride solforica ialina in ossicloruro di fosforo.

Per questo studio non potei impiegare che l'unica bolla che mi restava di anidride ialina vecchia, dopo l'impiego che aveva fatto di tutte le altre bolle nelle ricerche precedenti. Esso tuttavia risultò molto interessante, come vedremo.

Non conoscendo il peso di anidride contenuta dentro la bollicina, pesai prima questa, ed, eseguita la determinazione crioscopica, gettai la soluzione accuratamente a poco a poco in acqua ad evitare una troppa viva reazione, raccolsi su filtro a ceneri tarate tutto il vetro della bollicina, incinerii e pesai. Per differenza dal peso precedente ottenni la quantità di anidride, che era di gr. 0,1258.

Solvente	Anidride	Concentr.	Abb. temp.	M
16,6023	0,1258	0,758	0.125	437

Essendo $SO_3 = 80$, si ottiene un peso molecolare circa cinque volte maggiore della molecola semplice. Questo valore eccezionalmente elevato di M e l'aspetto della sostanza dimostrano che la modificazione ialina dell'anidride solforica rappresenti il suo stato *colloidale.*

Riunendo il risultato positivo ottenuto nella ricerca dell'anidride ialina nel campione vecchio di anidride fibrosa con questo ricavato ora del peso molecolare molto elevato dell'anidride ialina troviamo l'esatta spiegazione del fatto sperimentale constatato nella mia prima nota che l'anidride solforica ffbrosa vecchia diede in ossicloruro di fosforo un peso molecolare più elevato di quello fornito dall'anidride preparata da recente, che le inesatte osservazioni di Lichty (l. c.) avevano messo in dubbio.

CONCLUSIONI.

In questa Nota ho esposto quanto segue:

1. – Ho indicato il metodo di preparazione dell'anidride solforica dall'oleum e quello in bolle chiuse alla lampada di piccole quantità conosciute di anidride solforica liquida o monosolforica del tutto anidra e dell'anidride fibrosa o disolforica.

2. – Ho trovato che alcuni campioni d'anidride monosolforica del tutto anidra così preparati si erano trasformati in una varietà ialina finora mai isolata, di aspetto vasellinico o paraffinico, talvolta con accenno a formazione di fibrille, che nelle bolle chiuse, nelle quali si ottiene, con riscaldamento lento incomincia a liquefarsi a 42°,5, dando sino a circa 80° un liquido opalescente, il quale ool raffreddamento si rappiglia nella massa ialina originaria, e fonde completamento a 90°, mentre l'anidride bianca compatta o fibrosa nella medesime condizioni incomincia a liquefarsi a 30-32° ed a 50-55° è completamente fusa: col raffreddamento ridà anch'essa la massa bianca compatta o fibrosa originaria.

3. – Sono riuscito a separare questa nuova varietà d'anidride solforica da due campioni di anidride fibrosa del commercio di cui uno molto vecchio e l'altro di circa due anni.

4 – Ripetendo la determinazione di peso molecolare in ossicloruro di fosforo dell'anidride liquida o monosolforica e di quella bianca fibrosa preparata da recente ho dimostrato che queste due varietà di anidride, pure dando tutte e due soluzioni solide col solvente ([17]), presentano ciascuna con esso un comportamento proprio, che per l'anidride bianca fibrosa giovane conferma l'esistenza soltanto di alcune molecole dimere in seno al solvente durante le determinazioni crioscopiche rapidamente eseguite, come aveva trovato nella nota I.

5. – Ho dimostrato che l'anidride ialina, campione in bollicina preparato da 12 anni, presenta un peso molecolare circa 5 volte maggiore di SO_3, e che tale nuova varietà si deve perciò considerare come lo stato *colloidale* dell'anidride solforica.

6. – Con le osservazioni 3 e 5 resta confermato che l'anidride solforica vecchia in ossicloruro di fosforo dà per il peso molecolare valori più elevati di quelli dell'anidride fibrosa giovane, valori che debbono variare col contenuto maggiore o minore in anidride ialina colloidale, dipendente dallo stato maggiore o minore di disidratazione.

Pavia e Palermo. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Luglio 1926.

ODDO Giuseppe e CASALINO Ambrogio. — Azione delle anidridi monosolforica e disolforica sull'ossicloruro di fosforo. – Nota III.

Nella memoria precedente è stato accennato che le anidridi monosolforica e disolforica danno con l'ossicloruro di fosforo miscele isomorfe in tutte le proporzioni, ed inoltre un composto ben definito della formola $SO_3.2POCl_3$.

Diamo in questa i risultati di tali ricerche.

Impiegammo in esse l'ossicloruro di fosforo reso puro nel modo indicato nella nota precedente, ed anidride fibrosa fornitaci dalla Casa Erba di Milano in bolle di circa gr. 50 ciascuna.

Per mescolare i due prodotti nella quantità necessaria si tarava la bolla contenente l'anidride solforica assieme ad una valvola ad acido

([17]) Questo fatto viene largamente dimostrato nella nota che segue.

solforico munita d'un piccolo pezzo di tubo di gomma, si apriva e vi si versava un po' meno della quantità teorica dell'ossicloruro di fosforo richiesto per ottenere il miscuglio voluto, nell'ipotesi che la bolla contenesse esattamente gr. 50 di anidride. Si ritornava a pesare la bolla chiusa con la valvola: la differenza indicava la quantità di $POCl_3$ che si era aggiunta. Ottenuta la soluzione completa nel modo che diremo nei singoli casi, si decantava il liquido in una boccetta munita di buon turacciolo a smeriglio e si ritornava a pesare la bolla lavata e disseccata: per differenza si riconosceva il peso esatto dell'anidride solforica. Determinata alcalimetricamente la piccola quantità della miscela rimasta a bagnare la bolla si aggiungeva al miscuglio dei due prodotti contenuti nella boccetta la quantità di $POCl_3$ mancante a raggiungere il rapporto voluto e si passava allo studio dei diversi sistemi nel modo che sarà descritto per ciascuno di essi.

1. – Sistema $SO_3 + POCl_3$.

La miscela preparata nel modo indicato risultava di gr. 48,7 di SO_3 e gr. 93,4 di $POCl_3$, corrispondente esattemente alla composizione $SO_3.POCl_3$.

A) Comportamento a bassa temperatura.

La boccetta, nella quale era contenuta, immersa in una miscela di ghiaccio e sale o ghiaccio e cloruro di calcio, agitando, non diede alcun de-deposito cristallino, e neppure in un piccolo saggio a parte in una provetta; invece nella miscela di CO_2 solida ed etere solidificò in una massa bianca. Per ricercare se conteneva alcun composto definito ne venne ripetuta per sette volte la cristallizzazione parziale, con successiva decantazione della parte più fusibile. La frazione che più facilmente cristallizzava si ridusse così a circa un quarto della quantità iniziale, e allo stato solido presentava un bell'aspetto cristallino. Per spingere più oltre la purificazione venne travasata in una grossa provetta piegata a tubo di Faraday (Fig. 1), che fu chiusa alla fiamma in *a*. Quivi fu sottoposta ad altre 4 cristal-

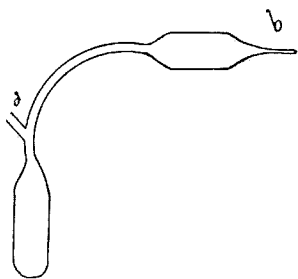



Fig. 1.

lizzazioni frazionate e decantazioni della parte più fusibile, ed il prodotto cristallizzabile così ottenuto fu analizzato.

	Trovato % (A)	Calcolato per $SO_3.POCl_3$ (B)	Differenza (A-B)
SO_3	33,49	34,30	— 0,81
Cl	45,99	45,59	+ 0,40
P	11,60	13,28	— 1,68

Dopo altre dieci cristallizzazioni frazionate in tubo di Faraday, fatte c due riprese di 5 e 5 con alcuni giorni d'intervallo, all'analisi si ebbe:

	Trovato % (A)	Calcolato per $SO_3.POCl_3$ (B)	Differenza (A-B)
SO_3	32,90	34,30	— 1,40
Cl	46,72	45,59	+ 1,13
P	12,90	13,28	— 0,38

Dopo così grande numero di frazionamenti per cristallizzazione (21 in tutto) il prodotto conservava quasi la composizione della miscela iniziale, eccettuato un piccolo impoverimento in SO_3 ed in fosforo ed un piccolo arricchimento in cloro. Il prodotto così ottenuto fondeva a circa 30° sotto zero. Il liquido delle prime decantazioni presentò la composizione: SO_3 32,53; Cl 46,03; P 13,07.

B) Comportamento alla distillazione a pressione ridotta.

Gr. 134 della miscela $SO_3:POCl_3 = 1:1$, preparata come sopra, furono versati in un pallone Erlenmeyer nel quale si era saldato al collo un lungo tubo, affinchè vi si potesse adattare il termometro anche per mezzo di turacciolo di sughero o di gomma, (Fig. 2), senza che venisse attaccato [1], e vi si era allungata convenientemente la canna distillatoria; e furono sottoposti a distillazione a pressione rarefatta, adattando alla estremità della canna il tubo a frazionamento descritto da uno di noi [2].

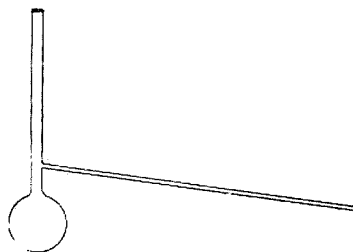



Fig. 2.

Eliminate le prime gocce, la massima parte del prodotto distillò a 50-51° a circa mm. 40 di mercurio di pressione; poi la temperatura incominciò a salire continuamente e

[1] E' una modificazione questa che riesce molto pratica anche per fare reagire sostanze corrodenti che danno origine a prodotti che distillano mentre si formano.
[2] *G. Oddo*, questa Gazzetta, 49, II, 355 (1899).

tutto il resto passò tra 51-100°. Quest'ultima frazione ridistillata alla medesima pressione passò tra 50-88°.

La frazione buona, raccolta fra 50-51°, raffreddata con la miscela d'etere ed anidride carbonica, che ad un termometro ad alcool segnava — 82°, si rapprese completamente in una massa bianca cristallina; ed, inalzando gradatamente la temperatura del bagno con aggiunta d'alcool, a circa — 30° incominciò a fondere e a — 20° la fusione era completa. Per purificarla ulteriormente si decantò in un grosso tubo Faraday della forma descritta (Fig. 1) e si sottopose a cristallizzazione parziale con decantazione della parte liquida, ripetuta cinque volte. Il prodotto così ottenuto fondeva tra — 23° e — 24°, difatti avendone chiusa una piccola frazione in un tubo, dopo averla fatta solidificare con CO_2 solida, immergendo il tubo in un bagno a — 22° subito fondeva, invece in un bagno a — 24° incominciava a cristallizzare.

All'analisi diede i seguenti risultati:

	Trovato %	Calcolato per $3SO_3.4POCl_3$
SO_3	28,28	28,11
Cl	50,36	49,85
P	14,69	14,53

A differenza dell'anidride solforica questo prodotto non reagisce energicamente con acqua, e vi si estingue alquanto lentamente. Distillato a pressione ordinaria non conserva la sua composizione; ma, eliminando parte di SO_3 si trasforma nel composto stabile $SO_3.2POCl_3$ p. e. 111-112°, che così ottenemmo per la prima volta.

C) Distillazione a pressione ordinaria.

Distillando la miscela originaria $SO_3:POCl_3 = 1:1$ a pressione ordinaria ripetutamente riuscimmo a separare soltanto il medesimo prodotto $SO_3.2POCl_3$ p. e 111-112°, che descriveremo quì appresso, dove pure riporteremo i dati d'analisi.

Queste e le successive distillazioni a pressione ordinaria furono eseguite nel medesimo apparecchio usato per la distillazione a pressione rarefatta e chiudendo con valvola ad ac. solforico il collettore che andrebbe legato alla pompa, operando del tutto a riparo dalla umidità.

2. - Sistema $SO_3 + 2POCl_3$. Formazione del composto $SO_3.2POCl_3$.

Poichè la distillazione a pressione ordinaria sia del prodotto $3SO_3.4POCl_3$ che della miscela originaria $SO_3 : POCl_3 = 1 : 1$ ci avevano mostrato la formazione del composto $SO_3.2POCl_3$, mescolammo, nel solito modo, i due componenti nel rapporto stechiometrico suddetto $SO_3 : POCl_3 = 1 : 2$, cioè gr. 51,61 di SO_3 con gr. 197,9 di $POCl_3$. La soluzione completa dell'anidride solforica si ottenne in circa mezz'ora riscaldando leggermente a bagno maria ed agitando. Il liquido ottenuto, alquanto denso, fu sottoposto alla distillazione a pressione ordinaria, che era di mm. 752, nell'apparecchio indicato sopra. Appena incominciò l'ebollizione la temperatura salì a 110°, e tra 110,8-111°,4 si raccolse una piccola frazione; la massima parte distillò tra 111,4-112°,4; e rimase un piccolo residuo che distillò tra 112,4-113°,5.

La parte media, principale, ridistillata allo stesso modo, diede una piccola frazione di testa tra 111,2-111°,4, e una piccolissima frazione di coda a 111,9-112°; tutto il resto passò tra 111,5-111°,9 con la pressione atmosferica di mm. 753.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati, dei quali quelli indicati con I e II furono ricavati rispettivamente col prodotto ottenuto partendo dalla miscela $SO_3 : POCl_3 = 1 : 1$ nei due modi successivi suddetti e III nel modo ora descritto :

	Trovato °/0			Calcolato per $SO_3.2POCl_3$
	I	II	III	
SO_3	20,56	20,69	20,76	20,68
Cl	54,02	55,23	54,58	54,99
P	16,24	15,93	16,00	16,03

Il nuovo prodotto, che per brevità chiameremo *fosfolo*, è alquanto denso, oleoso. Per determinarvi il punto di congelamento s'impiegarono il crioscopo che descriveremo appresso ed un termometro a mercurio da + 25 a — 25°, diviso in quinti di grado, che permetteva di apprezzare $^1/_{100}$ di grado, del quale si controllò lo zero prima e dopo l'esperienza, che si mantenne a + 0,62. La temperatura del bagno esterno fu mantenuta tra — 21 e — 19°, e l'agitazione si faceva con l'agitatore elettromagnetico ivi descritto. Il prodotto distillato due volte diede come punto di congelamento — 16°,10, e dopo quattro successive cristallizzazioni parziali e decantazione della parte liquida, eseguite nel

crioscopo stesso, il punto di fusione s'inalzò a poco a poco sino a raggiungere — 16°, rimanendo costante nella 3ª e 4ª decantazione. Apportando la correzione suddetta dello zero si ha come punto di congelamento esatto del prodotto — 16°,62.

Quando la cristallizzazione avviene lentamente e senza agitazione i cristalli assumono forma prismatica a struttura lamellare, che ricorda quella del cloruro sodico.

Vedasi nella nota successiva l'uso di questo prodotto come solvente crioscopico.

Azione dell'acqua sul fosfolo.

Si costruì un tubo come indica la fig. 3, e si misero in *a* gr. 5,9720 di composto, in *b* una quantità equimolecolare di acqua, cioè gr. 0,28, misurata con una pipetta divisa in decimi di cmc., e si chiuse *c* con valvola ad ac. solforico. Quindi si fece arrivare a poco a poco l'acqua sul composto, raffreddando esternamente con acqua ed agitando: si notò da principio reazione energica con molto sviluppo di calore, poi blanda, con sviluppo d'ac. cloridrico.

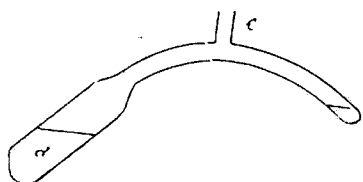



Fig. 3.

Il prodotto della reazione raffreddato con CO_2 solida ed etere si rapprese a stento e lentamente in una massa bianca, che non presentò aspetto cristallino ben definito; e questo aspetto non si modificò per ripetute distillazioni frazionate e decantazione nel tubo stesso. Distillato alla pressione di mm. 40 la maggior parte passò a 38° ed il residuo, piccola parte, non passava ancora a 180° e dava fumi bianchi. Il prodotto raccolto a 38° era ossicloruro di fosforo, come mostrano le seguenti analisi:

	Trovato %	Calcolato per $POCl_3$
SO_3	tracce	—
Cl	69,03	69,36
P	19,64	20,21

Il residuo della distillazione, denso, colorato leggermente in bruno, versato in pesa filtri pesò gr. 1,0245: trattato con acqua, portando la soluzione a volume, diede:

SO_3	57,20 %	corrispondente a H_2SO_4 % 70,07
Cl	5,43 »	
P	3,61 »	

Perciò con l'acqua in rapporto equimolecolare, il composto si decompone dando prevalentemente H_2SO_4 e mettendo in libertà $POCl_3$.

3. - Sistema $2SO_3 + POCl_3$.

Abbiamo voluto studiare il sistema opposto del precedente, costituito cioè da 2 mol. SO_3 e 1 mol. $POCl_3$.

Versata nel solito modo in una bolla d'anidride solforica fibrosa da gr. 50 da principio gr. 43,90 di ossicloruro di fosforo, tenendo la bolla chiusa con valvola ad ac. solforico ed agitando di tempo in tempo si ottenne la soluzione completa in circa due ore e mezzo a temperatura ordinaria, senza alcuna sensibile variazione termica. Fatta in seguito la decantazione del liquido e conosciuto che la quantità esatta d'anidride contenuta nella bolla era gr. 48,20, si aggiunsero altri gr. 2,31 di $POCl_3$ per raggiungere esattamente il rapporto stechiometrico voluto $2SO_3 + POCl_3$. Il liquido ottenuto è, al solito, incoloro, alquanto denso, oleoso.

Una goccia di esso lasciato cadere su carta da filtro la carbonizza mmediatamente, comportandosi come l'anidride monosolforica e non come quella fibrosa polimera.

La miscela venne sottoposta nel modo solito, in tubo di Faraday chiuso, a cristallizzazione frazionata e decantazione della parte liquida, raffreddandola in bagno di CO_2 solida ed etere; ed il frazionamento fu ripetuto 7 volte. Il prodotto ottenuto a punto di fusione più elevato sottoposto all'analisi diede i seguenti risultati:

	Trovato %	Calcolato per $2SO_3.POCl_3$
SO_3	50,86	51,05
Cl	33,94	33,95
P	9.54	9,89

Fu eseguita anche l'analisi del liquido proveniente dalle prime decantazioni per vedere se vi esistesse un'apprezzabile differenza dal precedente e si ebbero i seguenti risultati %:

SO_3 48,75; Cl 34,35; P 9,16.

Tutto il liquido proveniente dalle decantazioni venne distillato a pressione ordinaria (mm. 751) nel solito apparecchio, impiegando come bagno la lega di Wood, ciò che si è fatto sempre. Si raccolsero le seguenti cinque frazioni:

I. 46-50°; II. 50-110°; III. 111-112°; IV. 122-140°; V. 140-150°.

Ritornando a distillare queste frazioni, la I e II diedero in prevalenza un liquido che distillava alla temp. costante di 45° ed era anidride solforica, lasciando un residuo che distillò a 110°; questo assieme alla frazione III distillò a 110-111° ed era il solito composto $SO_3.2POCl_3$; la IV diede pure lo stesso composto p. e. 110-111°, ed un residuo che unito alla V frazione passò tra 140-155°. Quest'ultima frazione era incolora, poco fumante ed all'analisi diede i seguenti risultati %:

SO_3 27,31; Cl 53,73; P 13,10.

4. - Sistema $3SO_3 + POCl_3$.

Operando sempre nel medesimo modo, in una bolla d'anidride fibrosa da gr. 50 si versarono gr. 29,50 di $POCl_3$: agitando l'anidride incominciò a sciogliersi alquanto rapidamente con apprezzabile abbassamento di temperatura, poscia sempre più lentamente ed in fine a temperatura ordinaria molto difficilmente. Tenendo sempre la bolla chiusa con valvola ad ac. solforico la soluzione completa si ottenne dopo due giorni. Fatta allora la solita decantazione in boccetta a tappo a smeriglio, e trovato che l'anidride solforica impiegata era gr. 53,25, si aggiunsero alla soluzione altri gr. 4,53 di $POCl_3$ per ottenere il rapporto stechiometrico esatto voluto $3SO_3 : POCl_3$.

Questa miscela venne frazionata per cristallizzazione parziale con decantazione della parte liquida. Per farla cristallizzare bastò raffreddarla con miscuglio di ghiaccio e sale. Il frazionamento fu ripetuto otto volte nel solito tubo Faraday, chiuso alla lampada. Fin dalla prima cristallizzazione si separò una sostanza bianca, d'aspetto gelatinoso, che poi fuse molto lentamente anche al calore della mano.

Questa sostanza aumentò nelle successive cristallizzazioni, finchè all'ottava il residuo parve costituito esclusivamente da essa. Lasciata a sè alla temperatura ambiente diventa a poco a poco liquida, e raffreddata con ghiaccio e sale solidifica nuovamente in piccoli cristalli traspa-

renti. All'aria emette densi fumi bianchi ed all'analisi presenta la seguente composizione centesimale:

	Trovato %			Calcolato per $3SO_3.POCl_3$
	I	II	Media	
SO_3	58,50	62,46	60,48	61,01
Cl	26,73	26,17	26,45	27,05
P	7,51	7,04	7,28	7,88

La differenza tra le due serie di determinazioni, alquanto notevole per la SO_3, è da attribuire alla difficoltà di lasciare la composizione del liquido inalterata nell'aspirarlo con una pera di gomma per riempirne le bolle per l'analisi, poichè esso fuma emettendo SO_3.

Risultati quasi del tutto concordanti con quelli teorici ci diede la anidride della quinta, sesta e settima frazione liquida decantata, mescolate insieme, che sono i seguenti, %:

SO_3 60,49; Cl 27,14; P 7,95.

E frazionando questa miscela di nuovo per cristallizzazione parziale ripetuta due volte, con corrispondenti decantazioni, la parte cristallizzata presentò la seguente composizione %:

SO_3 59,57; Cl 27,45; P 8,38.

Il liquido raccolto nelle varie decantazioni distillato a frazione ordinaria riscaldandolo prima a bagno maria diede una prima frazione tra 45-50°, costituito da SO_3 che presto cristallizzò nella forma setacea caratteristica. Continuando poi a riscaldarlo a bagno di lega di Wood, passò una piccola frazione tra 50-111°, con salita molto rapida di temperatura; tutto il resto distillò a temperatura costante di 111° ed era il solito composto $SO_3.2POCl_3$, che in tutti i sistemi studiati è il solo prodotto stabile che si ottiene per distillazione.

5. - Sistema $4SO_3 + POCl_3$.

In una bolla da gr. 50 d'anidride solforica fibrosa furono versate, con le solite cure, gr. 19,37 di $POCl_3$. Agitando, la soluzione avviene da principio abbastanza rapidamente con assorbimento di calore, poi

prosegue con grande lentezza, così che occorsero otto giorni per ottenere soluzione completa a temperatura ordinaria.

Fatta la decantazione in boccetta a smeriglio e trovato che la quantità d'anidride solforica era gr. 57,65, si aggiunsero ancora gr. 8,26 di $POCl_3$ per ottenere i rapporti stechiometrici voluti $4SO_3.POCl_3$. Un analisi di controllo diede:

trov. %: SO_3 67,27.

per $4SO_3.POCl_3$ calc. : 67,60.

Una goccia di questa miscela cadendo su carta la carbonizza immediatamente, come la precedente. Essa non venne sottoposta alle cristallizzazioni frazionate, ma poichè si conservava liquida a temperatura ordinaria si pensò di utilizzarla per studiare la curva di congelamento di tutto il sistema.

6. – Curva di congelamento del sistema $mSO_3 + nPOCl_3$.

Il crioscopo impiegato per queste ricerche risultava del noto tubo crioscopico di Beckmann di circa cm. 20 di lunghezza e cm. 2 di diametro munito di tubo laterale che si chiudeva con un buon turacciolo a smeriglio. Questo veniva immerso, come al solito, in un altro tubo contenente alcool in tale quantità da superare di poco il bulbo del termometro; e tutti e due assieme in un largo tubo Dewar non argentato, affinchè si potesse veder bene la soluzione in esame, dentro il quale si metteva la miscela refrigerante d'anidride carbonica solida e alcool, che con le aggiunte opportune dell'un componente o dell'altro si conservava alla temperatura di circa 4° al disotto del punto di congelamento della soluzione in esame. La temperatura di congelamento si misurava per mezzo di un termometro ad alcool + 30-120°, adattato al crioscopo per mezzo di un anello di caucciù; e l'agitazione della soluzione da congelare si compiva per mezzo d'un agitatore elettromagnetico nel modo descritto in altra memoria [3].

Affinchè il movimento dell'agitatore fosse regolare è necessario che esso abbia un peso sufficiente: nel nostro caso pesava complessivamente gr. 10.

Controllo del termometro ad alcool. — Tsacalotos e Ph. Guye [4] hanno dato un elenco di punti di congelamento di varii liquidi organici al disotto di 0°, che possono servire come punti di riferimento nella

[3] *G. Oddo*, questa Gazzetta, **47, II**, 197 (1917). [4] Journ. Ch. Phys., **8**, 345 (1911).

verifica d'un termometro. Schneider [5], usando un termometro ad alcool da + 10 a — 120° ricavò per la correzione riguardo alla colonna emergente la formola:

$$t_0 = t + n \frac{t - t'}{1000},$$

dove t_0 = temperatura corretta, t = temp. letta, t' = temp. dell'ambiente, n = gradi costituenti la colonna emergente, 1000 = coefficiente di dilatazione apparente dell'alcool.

Adottando questa formola per la verifica del punto 0° prendemmo il punto di congelamento dell'acqua bidistillata nell'apparecchio descritto: il termometro raggiunse l'apice di + 2°,7 e vi rimase costante. Essendo $t = 2.7$, $t' = 21$, $n = 153$ risultano la correzione: $n \frac{t - t'}{1000} = -2,7$ e la temp. corretta = 0°. Quindi lo 0° del nostro termometro era esatto. Verificammo poi il punto di congelamento della chinolina — 22°,6 e del cloroformio — 63°,3. La chinolina (prodotto puro di Schuckart) venne purificata mettendola a ricadere su potassa fusa per due ore e poi distillandola frazionatamente alla pressione ordinaria: la frazione raccolta passò a 233,°5-234° alla pressione di mm. 758. Il cloroformio, prodotto della Casa Erba con 0,5 % di alcool etilico, fu purificato agitandolo per circa un quarto d'ora con ac. solforico concentrato e quindi più volte con soluzione diluita di soda, poi lavato con acqua, essiccato su potassa fusa e distillato: passò completamente alla temp. costante di 60°,6 alla pressione di mm. 747; tuttavia si raccolse solo la frazione media. Per la chinolina fu trovato il punto di congelamento — 20,2. Essendo $t' = 18°$, risulta la correzione: $n \frac{t - t'}{1000} = 4°,9$; invece la correzione reale è 22,6 — 20,2 = 2,4. Per il cloroformio fu trovato il punto di congelamento — 62°,2, ed essendo pure la $t' = 18°$, risultò la correzione: $n \frac{t - t'}{1000} = 7°,3$, mentre la correzione reale era 63,3 — 62,2 = 1,1. Nei due casi la graduazione del termometro ad alcool si trovò inesatta. Controllammo inoltre + 20° e + 10° per confronto con un termometro a mercurio e per interpolazione tracciammo la curva delle correzioni alle varie temperature.

Come si è accennato, usammo prima come solvente la miscela $4SO_3.POCl_3$, che conteneva 67,60 % SO_3 e cristallizzava a + 10°,4 (temp. non corretta), con soprafusione che arrivava talvolta a 6-7°. Su

[5] Z. phys. Ch. 19, 157 (1896).

di essa si andò aggiungendo a poco per volta per mezzo di un picnometro $POCl_3$, contandone le gocce per ottenere aggiunte quasi uguali, e si determinava di ciascuna concentrazione così ottenuta il punto di congelamento.

Preparammo poi una miscela liquida iniziale a titolo noto, contenente cioè 49,39 % di SO_3, che cristallizzava a — 18°,6 e su questa furono fatte le aggiunte successive di $POCl_3$ come prima. Di ogni tratto di curva si ripeterono 2 o 3 serie di esperienze.

I risultati di tutte le determinazioni eseguite sono riuniti nel seguente quadro:

Curva di congelamento del sistema $mSO_3 + nPOCl_3$.

N. d'ordine	SO_3 %	Temp. letta	Temp. corretta	N. d'ordine	SO_3 %	Temp. letta	Temp. corretta
1	0	+ 3,2	+ 1.4	18	25,51	— 17,2	— 19,0
2	3,19	+ 0,7	— 1,2	19	26,90	— 19,6	— 21,4
3	6,43	— 3,1	— 5,1	20	28.20	— 23,7	— 25,4
4	8,11	— 6,1	— 8,1	21	29.08	— 26,7	— 28,4
5	9,74	— 9,1	— 11,0	22	30,84	— 32,0	— 33,6
6	11.70	— 12,8	— 14,7	23	31,60	— 39,5	— 40,9
7	12,36	— 14,2	— 16,0	24	33,30	— 40,2	— 41,4
8	13 05	— 16,7	— 18,5	25	36,40	— 35,5	— 37,0
9	13,96	— 18,3	— 20,1	26	42,35	— 29,1	— 31,2
10	14,90	— 20,2	— 22,0	27	45,13	— 25,0	— 26,7
11	15,89	— 19,0	— 20,8	28	49,39	— 18,5	— 20,3
12	17,41	— 16,4	— 18,2	29	54,42	— 11,5	— 13,4
13	18,50	— 15,0	— 16,9	30	59,00	— 1,5	— 3,4
14	20,16	— 13.8	— 15,7	31	63,10	+ 6,5	+ 4,9
15	22,23	— 13,4	— 15,3	32	64,50	+ 7,8	+ 6.4
16	22,62	— 14,4	— 16,3	33	66,29	+ 9,2	+ 7,9
17	24,06	— 15,4	— 17,2	34	67.50	+ 10,4	+ 9,2

Riportiamo nel diagramma (fig. 4) tutti questi risultati, mettendo nell'asse delle ascisse le percentuali di SO_3 ed in quello delle coordinate le temperature:

Risulta così evidente la formazione d'un solo composto tra 20,16 e 22,62 % di SO_3 ed ha la temperatura di fusione tra — 15,7 e — 16,3. Esso corrisponde al composto $SO_3.2POCl_3$ descritto avanti, ottenuto distillando a pressione ordinaria sia la miscela dei due composti in questo rapporto stechiometrico che in rapporti diversi, per il quale, come si è visto, si richiede 20,68 % SO_3 ed ha la temperatusa di fusione di — 16°,62.

Corrispondentemente il diagramma presenta due punti eutectici, il primo tra $POCl_3$ ed il composto suddetto $SO_3.2POCl_3$ con la temperatura

eutectica di $-22^{\circ},0$, che contiene 14,90 % di SO_3, corrispondente a circa 1 mol. SO_3 : 3 mol. $POCl_3$; il secondo tra lo stesso composto $SO_3.2POCl_3$ e la SO_3, che fonde a $-41,4$ e contiene 33,30 % di SO_3, e corrisponde a circa 1 mol. SO_3 : 1 mol. $POCl_3$. Nessuna indicazione è venuta per l'esistenza del composto $3SO_3.4POCl_3$ corrispondente al prodotto separato dalla miscela 1 mol. SO_3 : 1 mol. $POCL_3$ distillando alla pressione ridotta di mm. 40 di Hg, e passato alla temperatura costante di 50-51°. Evidentemente anch'esso è una miscela isomorfa così tenace da resistere ancora a quelle condizioni. Similmente sono miscele isomorfe quelle che si sono ottenute mettendo assieme i prodotti nei rapporti studiati $SO_3 : POCl_3 = 1:1$, o $= 2:1$, o $= 3:1$, nelle quali con la cristallizzazione frazionata numerose volte ripetuta non siamo riusciti a separare i componenti.

Fig. 4.

CONCLUSIONI.

1. - L'anidride solforica α e β e l'ossicloruro di fosforo danno miscele isomorfe in tutte le proporzioni, molto stabili, dalle quali per cristallizzazioni parziali dei varii sistemi ($SO_3 : POCl_3 = 1:1$; $2:1$; $3:1$; $4:1$) con decantazione della parte liquida non si riesce a separare i due componenti.

2. - Con tutti i miscugli, distillando a pressione ordinaria, si ottiene sempre un medesimo composto, talvolta dopo ripetuti frazionamenti, che bolle a 111,5-111°,9 alla pressione di mm. 753 di Hg e cristallizza a $-16^{\circ},62$, della composizione $SO_3.2POCl_3$. Esso si forma anche a temperatura ordinaria, come mostra la curva di congelamento del sistema $mSO_3.nPOCl_3$. Per brevità, nell'uso che ne abbiamo fatto nella Nota successiva, vi abbiamo dato il nome di *fosfolo.*

Pavia e Palermo. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1926.

ODDO Giuseppe e CASALINO Ambrogio. — **Sulle anidridi monosolforica e disolforica: peso molecolare in solventi diversi.** - Nota IV.

I nuovi solventi che abbiamo trovato finora per le due anidridi sono il fosfolo $SO_3.2POCl_3$. da noi ottenuto e descritto nella Nota precedente, e l'ac. solforico assoluto. In tutti e due ne abbiamo studiato il comportamento crioscopico. Tentammo pure il tetrossido di azoto, ma reagisce subito con la SO_3, dando il composto noto $2SO_3.N_2O_3$.

In tutte queste esperienze impiegammo sempre il crioscopo descritto da uno di noi [1], tutto chiuso, con agitatore elettromagnetico, che ci mettevano al riparo da ogni traccia d'umidità. Le due anidridi da disciogliere nei vari solventi vennero preparate in quantità note dentro bollicine sottili di vetro nel modo descritto nella nota II, fig. 2; le bolle venivano rotte per mezzo del bulbo del termometro in seno al solvente, del quale s'era immediatamente prima determinato il punto di congelamento e la soluzione si faceva compire mettendo in moto l'agitatore elettromagnetico.

I.

Il fosfolo ($SO_3.2POCl_3$) solvente in crioscopia.

Lo preparammo puro, p. f. — 16°,62, nel modo indicato nella Nota precedente, usando il crioscopo e la tecnica ivi descritta a proposito dello studio della curva di fusione del sistema $mSO_3 + nPOCl_3$.

Per determinarne la costante crioscopica vi studiammo il comportamento delle seguenti sostanze: cloruro di solforile, cloruro di cromile, monocloroacetato d'etile, solfonale e trionale. Trovata la costante vi studiammo il comportamento delle anidridi mono- e disolforica. Ecco i risultati ottenuti:

1. - Cloruro di solforile in fosfolo ($SO_2Cl_2 = 134,9$).

Il cloruro di solforile ci fu fornito dalla Casa Erba di Milano in bolle da gr. 100 saldate alla lampada. Era leggermente colorato in giallo, d'odore leggero di SO_2. Venne riscaldato a ricadere a bagno

[1] *G. Oddo*, questa Gazzetta, **47**, II, 197 (1917).

maria in corrente di CO_2 secca ed in presenza di P_2O_5 fino ad eliminazione completa di HCl, ciò che richiese quasi un'ora d'ebollizione. Si lasciò raffreddare mantenendo la corrente di CO_2, poi si frazionò per distillazione a pressione ordinaria. Distillò completamente a 69°,1, tuttavia si raccolse a parte la frazione media.

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	K
10,542	0,2083	1,9759	1,568	107,2
—	0,3073	2,9150	2,277	105,4
—	0,3823	3,6264	2,887	107,5
—	0.4570	4,3350	3,378	105.2
—	0,5358	5,0825	3 965	105,3
—	0,5844	5,5435	4,361	106,2
			Media . . .	106,1

Come si vede, il comportamento del cloruro di solforile in fosfolo risulta del tutto regolare, i valori che si ottengono per K alle diverse concentrazioni sono concordanti o quasi, e vicino a tutti risulta quello della media.

2. – Monocloroacetato d'etile in fosfolo ($CH_2Cl.CO_2C_2H_5$ = 122,45).

Il prodotto, già puro, venne lavato rapidamente con acqua, lasciato per una notte su $CaCl_2$ fuso, poi distillato. La frazione media, raccolta a parte, passò tra 142-142°,3 alla pressione atmosferica di 743 mm.

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	K
11,445	0,1403	1.2258	0.967	96,6
—	0,2084	1,8208	1,540	103.6
—	0 2774	2,4237	2.245	113,4
—	0.3458	3,0214	2.725	110,4
			Media . . .	106.0

Il valore medio di questa costante coincide esattamente con quello ottenuto con SO_2Cl_2 in fosfolo.

3. - SOLFONALE IN FOSFOLO $[(CH_3)_2C=(SO_2C_2H_5)_2=228]$.

Il prodotto fornitoci dalla Casa Bayer fondeva a 125°,5. Venne cristallizzato due volte dall'acqua, essiccato su H_2SO_4, polverizzato e messo su P_2O_5 nel vuoto per due giorni. Fondeva a 126°,5.

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	K
13,675	0,0778	0,5689	0,435	174,6
—	0,1882	1,3762	1,066	176,6
—	0,3600	2,6325	2,049	177,5
			Media K =	176,2

Appena terminata la serie di determinazioni il contenuto del crioscopo venne versato in acqua: esso si raccolse al fondo del becker da principio senza reazione apparente; agitando, improvvisamente reagì in modo tumultuoso e completo con grande sviluppo di calore, senza formazione di precipitato. Col raffreddamento si separarono pochi cristallini, del tutto identici all'aspetto a quelli del solfonale. Estraendo con etere ed evaporando si ottenne una sostanza bianca p. f. 121°.

4. - TRIONALE IN FOSFOLO $\left[\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C=(SO_2C_2H_5)_2=242\right]$.

Il prodotto della Casa Bayer, cristallizzato due volte dall'acqua, ben polverizzato ed essiccato su H_2SO_4 e poi su P_2O_5 per due giorni nel vuoto, fondeva a 77°.

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	K
11,249	0,0803	0,7138	0,508	172,2
—	0,2174	1,9326	1,372	171,8
—	0,2773	2,4650	1,774	174,1
—	0,4578	4,0697	2,888	171,7
			Media K =	172,4

Appena finita la serie delle determinazioni crioscopiche, versando il contenuto del crioscopo in circa cc. 100 di acqua avvenne l'estinzione

del fosfolo, come si è descritto sopra nelle esperienze col solfonale; ma non si separò sostanza solida nè subito nè dopo raffreddamento. Estraendo con etere ed evaporando si ottenne una sostanza bianca, che fondeva a 74°.

Anche col solfonale e col trionale si ottengono pertanto per la costante crioscopica del fosfolo valori abbastanza concordanti sia nelle singole determinazioni a varie concentrazioni di uno stesso prodotto, confrontate tra loro, che nelle medie risultanti. Si ha infatti:

Media del solfonale	176,2
» » trionale	172,4
Media delle medie	174,3

Questo valore però è notevolmente più elevato dell'altro ottenuto col cloruro di solforile ed il monocloroacetato di etile. Non potendosi supporre che questi due composti diano col fosfolo miscele isomorfe, ritenendo come esatto per la costante il valore 106 ricavato con essi, si deve ammettere che il solfonale ed il trionale in soluzione nel fosfolo subiscano un principio di reazione che ne fa aumentare quasi ugualmente il numero delle particelle crioscopicamente attive e quindi aumentare la costante, analogamente a quanto avviene con la sostanza seguente.

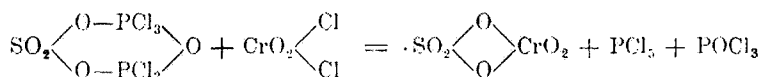
5. – Cloruro di cromile in fosfolo (CrO_2Cl_2 = 154,9).

Il cloruro di cromile fu preparato riscaldando un miscuglio di bicromato potassico, cloruro sodico ed ac. solforico. Purificandolo per distillazione si raccolse la frazione bollente tra 117-118° a pressione ordinaria.

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	K
10,377	0,1006	0,9694	1,182	188
—	0,1850	1,7828	2,436	211
—	0,2564	2,4708	3,780	237

Pur avendo usato soluzioni diluite, i valori di K ottenuti sono stati sempre molto più elevati di tutti i precedenti, e da una determinazione all'altra sono cresciuti rapidamente. Ciò indica che tra solvente

e sostanza disciolta si va compiendo lentamente una reazione, con formazione di solfato di cromile ([1]).

$$SO_2\begin{matrix}\diagup O-PCl_3\diagdown\\ \diagdown O-PCl_3\diagup\end{matrix}O + CrO_2\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}CrO_2 + PCl_5 + POCl_3$$

6. - Ossicloruro di fosforo in fosfolo ($POCl_3 = 153,4$).

Le ricerche esposte nella Nota precedente non lasciano alcun dubbio che $POCl_3$ forma con SO_3 miscele isomorfe in tutte le proporzioni. Conosciuta ora la costante crioscopica del fosfolo, le seguenti determinazioni crioscopiche, che pubblichiamo, dimostrano quali misure può assumere il fenomeno.

L'ossicloruro di fosforo fu preparato pure nel modo indicato nella Nota II.

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	K	M calcolato con K=106
		Serie *A*.			
14,834	0,1016	0,685	0,041	9,18	1771
—	0,4765	3,212	0,168	8,00	2014
—	1,2190	8,218	0,543	10,13	1584
—	1,9426	13,096	1,246	14,59	1113
—	4,1474	27,959	3,969	21,79	746
		Serie *B*.			
11,457	0,0821	0,717	0,077	16,4	986
—	0,1656	1,445	0,150	15,9	1020
—	0,2629	2,295	0,315	24,1	771
—	0,3527	3,078	0,413	20,5	789
—	0,5257	4,588	0,604	20,1	805
—	1,0605	9,256	1,277	21,1	784

([1]) Vedi letteratura della Nota II.

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	K	M calcolato con K=106
		Serie *C.*			
10,454	0,0708	0,677	0,135	30,5	531
—	0,2064	1,974	0,398	30,9	525
—	0,3816	3,650	0,854	35,8	452
—	0,7228	6,914	1,594	35,3	458
—	1,2548	12,003	2,863	36,5	444
—	1,8630	17,821	4,168	35,8	452
		Serie *D.*			
11,481	0,2168	1,888	0.108	8,7	1852
—	0,7212	6,282	0,527	12,8	1261
—	1,2338	10,746	1,172	16,7	972
—	2,2522	19,617	2,826	22,1	736
—	2,5078	21,843	3,388	23,8	678

Come si vede, pur avendo operato sempre coi medesimi prodotti e nelle identiche condizioni, i valori ottenuti nelle quattro serie risultano per la costante molto bassi e molto discordanti tra le serie ed anche in una stessa serie, ed assumendo K = 106 il peso molecolare dell'ossicloruro di fosforo risulta enormemente elevato, ma in modo variabile.

7. - Anidride solforica liquida in fosfolo (SO_3 = 80).

L'anidride monosolforica fu preparata assoluta ed usata nel modo indicato a principio di questa nota:

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	K	M calcolo per K = 106
		Serie *A.*			
13,324	0,3678	2,759	1,305	37,8	223
—	0,5172	3,882	2,181	44,9	188
—	0,6055	4,544	2,781	48,9	173
		Serie *B.*			
11,880	0,0592	0,4983	0,207	31,3	254
—	0,1336	1,1245	0,450	32,0	265
—	0,2302	1,9377	0,847	34,9	243
—	0,3142	2.6447	1,288	38.9	217
—	0,4614	3,8838	2,169	44,7	190

Anche per l'anidride monosolforica si è ripetuto quanto si è trovato per l'ossicloruro di fosforo; si può pertanto dire che sia un componente che l'altro del fosfolo danno con esso miscele isomorfe, e, adottando K = 106, risultano per il peso molecolare di tutti e due valori molto elevati, ma discordanti.

Il sistema fosfolo, anidride monosolforica o ossicloruro di fosforo viene pertanto a costituire uno dei più ampi ed eleganti esempi di formazione di miscele isomorfe.

8. – Anidride solforica fibrosa in fosfolo (S_2O_6 = 160).

L'anidride fibrosa impiegata per queste esperienze era stata preparata pochi giorni prima in piccole bolle di vetro sottile, nel modo indicato nella Nota II; ma non si era constatato dopo quanto tempo era diventata fibrosa.

A differenza che per la SO_3, la soluzione avvenne molto lentamente.

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	K calcolato per S_2O_6	M calcolato con K=106
			Serie *A*.		
12,354	0,1492	1,208	0,813	107,6	157,5
—	0,2656	2,150	1,543	114,7	147,6
—	0,4532	3,668	2,973	129,6	130,7
			Serie *B*.		
12,992	0,0816	0,628	0,248	63,2	268,4
—	0,1546	1,189	0,532	71,4	236,8
—	0,2770	2,132	1,075	80,6	210;2
—	0,4066	3,130	1,777	90,8	187,4
—	0,5442	4,189	2,722	103,8	163,0
—	0,7017	5,401	3,916	116,0	146,2

Mentre con la serie A si è ottenuto un comportamento abbastanza regolare, corrispondente al peso molecolare 160 dell'anidride disolforica, nella serie B evidentemente è avvenuta nelle prime due soluzioni dissociazione parziale della molecola dimera in SO_3 con formazione di soluzione solida, perciò il peso molecolare dell'anidride disolforica viene

a risultare da principio una volta e mezzo del teorico per diventare normale solo alla quinta diluizione.

Pertanto col fosfolo viene a confermarsi, rendendosi più sensibile, quanto nella Nota II si è osservato con l'ossicloruro di fosforo: esso cioè dà miscele isomorfe concentrate con l'anidride monosolforica: $\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!>S=O$; invece scioglie l'anidride disolforica o fibrosa, di costituzione diversa dalla precedente: $\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!>S<\!\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!>S<\!\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}$ e chimicamente molto meno attiva, lasciandone in date condizioni quasi del tutto inalterata la molecola, tanto da fornire valori crioscopici che variano non di molto da quello della molecola dimera $(SO_3)_2$.

II.

Anidride solforica liquida in ac. solforico assoluto.

Preparammo l'ac. solforico puro al massimo punto di congelamento col metodo descritto da uno di noi (G. Oddo) e Scandola [3] e contemporaneamente da Hantzsch. Facendo cadere le bolle contenenti l'anidride solforica liquida nel solvente o nelle soluzioni di cui si era determinato il punto di congelamento, anche in questo caso, malgrado la temperatura alquanto elevata, di circa 10° o poco meno, avveniva la solidificazione dell'anidride, e rotta la bolla, mettendo in moto l'agitatore elettromagnetico, la soluzione si compiva con alquanta lentezza, e precisamente la prima in 20', la seconda in 15', la terza in 15', la quarta in 16', la quinta in 17', la sesta in 12'.

Usammo come costante crioscopica K = 69 ricavata da noi [4].

Nel calcolo, mantenendo come costante la quantità del solvente impiegato, si ricavarono i seguenti risultati:

Serie *A*.

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	M
16,427	0,1224	0,745	0,591	86,8
—	0,2682	1.633	1.441	78,0
—	0,3595	2,188	1.905	79,1
—	0,5131	3.123	2,973	72 4
—	0 5812	3,538	3.195	76,2
—	0,7370	4,485	4,098	75,1

(3) Questa Gazzetta, 38, I, 607 (1908). (4) Questa Gazzetta, 48, I, 35 (1918).

Se però si tiene conto che la SO_3 si addiziona a H_2SO_4 dando l'ac. pirosolforico $H_2S_2O_7$, apportando questa correzione al solvente, che pertanto va diminuendo col crescere della quantità di SO_3 aggiunta, con corrispondente aumento delle concentrazioni delle varie soluzioni, risultano i seguenti valori:

Solvente	SO_3	Concentr.	Abb. term.	M corretta
16,277	0.1224	0.752	0.591	87,7
16,098	0,2682	1.666	1,441	79,6
15,987	0,3595	2 248	1,905	81,2
15,798	0,5131	3,247	2 973	75,2
15.715	0.5812	3,698	3,195	79,6
15,524	0,7367	4.745	4,098	79.7

Serie *B*.

Si ottenne la soluzione a tutte le concentrazioni in un tempo più breve, e cioè circa 10′ nella prima, 7′ nella seconda. 5′ nella terza e 4′ nella quarta. Senza correzione:

Solvente	SO_3	Concentr.	Abb. term.	M
18.980	0,1235	0.651	0,560	80.1
—	0,2011	1,059	0,946	77,1
—	0.2347	1,236	1,099	77,4
—	0,2767	1,458	1,298	77.3

Apportando anche in questa serie la correzione suddetta si hanno i seguenti risultati:

Solvente	SO_3	Concentr.	Abb. term.	M corretta
18,829	0,1235	0,656	0.560	80,7
18,734	0.2011	1,073	0.946	78,1
18.696	0,2347	1,255	1,099	78.8
18 641	0,2767	1,484	1,298	78.7

Eccettuata la prima della serie A, che ha dato un valore un po' più elevato, forse per parziale polimerizzazione intervenuta, come dimostra la maggiore difficoltà con cui avvenne la soluzione ([5]), in tutte

([5]) Vedi anche *G. Oddo*, questa Gazzetta, **48**, I, 26 (1918).

le altre determinazioni si ha il valore normale o di poco inferiore, che indica la limitata dissociazione ionica di $H_2S_2O_7$ in H_2SO_4 solvente ionizzante.

2. – Anidride solforica fibrosa in ac. solforico assoluto.

Preparata al solito in bolle, fu usata dopo otto giorni ed aveva aspetto nettamente fibroso. Si sciolse molto lentamente alla temperatura dell'ambiente (17–18°) e cioè in circa 25′ la prima frazione, in 40′ la seconda, in 44′ la terza, sicchè alla terza determinazione si fu costretti a sospendere. Lasciando però tutto l'apparecchio ben chiuso, com'era stato sempre, riprendendo la determinazione dopo quattro ore, trovammo che la temperatura di congelamento della soluzione da 3,750 e 3,748, media 3°,749, alla quale l'avevamo lasciato, era salita a 3°,812. Potemmo continuare pertanto le altre due determinazioni; la soluzione della quarta frazione avvenne in 42′ e quella della quinta in 50′. Ecco i risultati ottenuti:

Serie *A′*.

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	M
16,183	0.1033	0,6383	0,490	89,7
—	0,2209	1,3650	1,116	84,2
—	0,3329	2,0571	1,682	84.2
—	0.4478	2.7671	2,147	88,8
—	0,5970	3,6890	2.967	85.6

Col calcolo così fatto dei valori di M si viene ad ammettere che durante tutte le determinazioni la quantità di solvente impiegata rimanga costante. Se per potere stabilire bene il confronto coi risultati ottenuti con SO_3 anche in questo caso si ammette per poco che la S_2O_6, dissociandosi in SO_3, si trasformi tutta in $H_2S_2O_7$, apportando questa correzione ai valori qui sopra esposti si ottengono i seguenti risultati:

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	M corretta
16,057	0.1033	0,643	0.490	90 4
15 913	0,2209	1.388	1,116	85,7
15,775	0,3329	2,110	1.682	86.3
15,634	0.4478	2.864	2,147	91,9
15,452	0,5970	3,863	2,967	89,7

SERIE *B'*.

Anche in questa serie la soluzione della S_2O_6 alla temperatura dell'ambiente di circa 18° e con l'aiuto dell'agitazione elettromagnetica si compì lentamente, e cioè per il contenuto della prima bolla in 30', della seconda 34', della terza 28', della quarta 40', della quinta 35'. Sopraggiunta la notte, dopo 14 ore di riposo della soluzione quinta, in apparecchio tutto chiuso, come al solito, si trovò come punto di congelamento 2,160, mentre era stato lasciato 2,156 media di due determinazioni. Si fece allora la determinazione sesta, per la quale la soluzione avvenne in 32'. I risultati ottenuti calcolando con la quantità di solvente iniziale usata come costante sono i seguenti:

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	M
17,125	0,1219	0,712	0,558	87,8
—	0,2479	1,448	1,165	85.5
—	0,3488	2.037	1,654	84,8
—	0,4771	2,786	2,244	85 0
—	0,6204	3,623	3,013	82,8
—	0,7578	4,425	3,719	81.9

Apportando al solvente ed alla concentrazione la correzione indicata nella serie A si hanno i seguenti risultati:

Solvente	Sostanza	Concentr.	Abb. term.	M corretta
16,976	0,1219	0,718	0,558	88,6
16,821	0,2479	1.473	1,165	87,0
16,698	0,3488	2,088	1,654	86.9
16.541	0,4771	2.884	2.244	88,6
16,365	0.6204	3,791	3,013	86,6
16,197	0,7578	4,678	3,719	86,6

Come si vede la differenza che si ottiene nel peso molecolare nelle due serie eseguite sia per l'anidride solforica liquida che per quella fibrosa non è trascurabile.

— Assumendo, per il confronto, i valori corretti e per ledue serie un numero uguale di determinazioni, risultano le seguenti medie:

1. Per l'anidride liquida: serie A, media 483,0 : 6 = 80,5.
   » B, » 316,3 : 4 = 79,1.

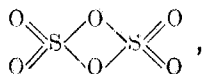
   Media delle due medie A e B, (80,5 + 79,1) : 2 = 79,8.

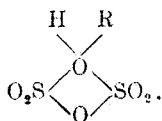
2. Per l'anidride fibrosa: serie A', media 354,3 : 4 = 88,6.
» B', » 524,3 : 6 = 87,4.
Media delle due medie A' e B', » 88,6+87,4 : 2 = 88,0.

E però mentre per l'anidride liquida si ricava una media quasi assolutamente corrispondente al valore teorico dell'anidride monosolforica ($SO_3 = 80$), che ne resta così rigorosamente confermato, per l'anidride fibrosa si ottiene una media notevolmente più alta, cioè 88. Differenza delle due medie 88 — 79,9 = 8,2.

Questa differenza ci indica che per lo meno circa $^1/_{10}$ dell'anidride fibrosa in acido solforico si è trovata allo stato di anidride disolforica.

Se si considera però che all'anidride disolforica spetterebbe la formola di solfato di solforile:

$$O_2S\langle{}^{O}_{O}\rangle SO_2\ ,$$

può sorgere il dubbio che il peso molecolare ottenuto con la determinazioni suddette, abbastanza concordanti intorno al valore medio 88,0, sia da attribuire a formazione col solvente del sale di ossonio della formola:

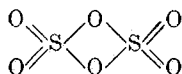
$$\begin{matrix} H\ \ R \\ \diagdown\diagup \\ O \\ O_2S\langle{}^{\ }_{O}\rangle SO_2. \end{matrix}$$

indicando con R il residuo dell'acido.

E poichè per le ricerche nostre e di Hantzsch è noto che tali sali di ossonio che si formano in soluzione nell'acido solforico danno il 54-58 % della grandezza molecolare del corpo disciolto, che corrisponde alla media data dal sale triacido più quello biacido della formola dimera dell'acido solforico ([6]), restando perciò la correzione delle concentrazioni delle solu-zioni all' incirca quella che è stata data sopra, la media ottenuta di 88 del peso molecolare dell'anidride fibrosa in acido solforico assoluto viene appunto a rappresentare il 55,0 % di 160, peso molecolare di S_2O_6.

Con queste determinazioni di peso molecolare dell'anidride solforica fibrosa in acido solforico assoluto restano pertanto dimostrati sia la sua grandezza molecolare S_2O_6 doppia di quella liquida, sia la sua

([6]) **Questa Gazzetta, 47, I, 229 (1917); 48, I, 30 (1918). Vedi anche** *G. Oddo*, **Trattato di Chimica inorganica. R. Sandron Ed., Roma, p. 206 (1925).**

struttura capace di dare sale di ossonio per mezzo dell'ossigeno paragonabile a quello etereo:

$$O_2S\langle{}^{O}_{O}\rangle SO_2$$

3. – Azione dell'acqua sulla soluzione delle due anidridi in acido solforico assoluto.

Per studiare quest'azione abbiamo impiegato le soluzioni ottenute nella determinazione della grandezza molecolare e cioè, terminate queste determinazioni con l'anidride monosolforica per la serie A e con la disolforica con quella B, abbiamo aggiunto a più riprese a ciascuna soluzione una quantità pesata di acqua, ed abbiamo determinato l'innalzamento nel punto di congelamento. I risultati ottenuti sono i seguenti, riportando quelli osservati e quelli corretti, ammettendo che nei due casi si sia formato H_2SO_4, che è andato ad aumentare il solvente, facendo diminuire la concentrazione:

Serie *A* della SO_3.

Solvente	H_2O	SO_3	Concentr.	Inalz. term.	M osservata
16,427	0,0974	0,4325	2,6328	2,652	68,4
—	0,1421	0,6309	3,8406	3,795	69,6

Correggendo nel modo indicato, con la trasformazione di SO_3 in H_2SO_4 si ha:

Solvente	SO_3	Concentr.	Inalz. term.	M corretta
16,957	0,4325	2,5505	2,652	66,3
17,200	0,6309	3,6680	3,795	66,5

Serie *B'* della S_2O_6.

Solvente	H_2O	S_2O_6	Concentr.	Inalz. term.	M osservata
17,125	0,0417	0,1851	1,0808	1,115	66,8
—	0,0845	0,3752	2,1909	2,115	71,3
—	0,1265	0,5616	3,2794	3,242	69,6

Correggendo al medesimo modo che per la SO_3 per istituire il confronto si ha:

Solvente	S_2O_6	Concentr.	Inalz. term.	M corretta
17,352	0,1851	1,066	1,115	65,9
17,585	0.3752	2.133	2,115	69.4
17,813	0,5616	3,152	3,242	67,0

I valori ottenuti con le due anidridi si possono considerare del tutto concordanti, perciò l'acqua agisce egualmente sulle due soluzioni, com'era da attendersi data l'avidità anche di S_2O_6 per l'acqua. Il fatto però che per la molecola di SO_3, così, in salita, si ottengono valori molto più bassi di quelli in discesa, lascia supporre che in salita non tutta l'acqua si combini con le due anidridi dando ugualmente H_2SO_4; forse una parte si combina con H_2SO_4 dando l'idrato H_4SO_5, il quale è fortemente dissociato ionicamente in soluzione in acido solforico, come mostrano le determinazioni di peso molecolare dell'acqua in acido solforico assoluto (7).

III.

Anidride monosolforica in tetrossido di azoto.

Il tetrossido di azoto, fornitoci dalla Casa Schuchardt, venne messo a ricadere per 5 ore su anidride fosforica e poi distillato raccogliendo solo la parte che passò tra 21,6 e 23°,6 (circa la metà del prodotto di partenza). Questa frazione venne purificata ancora per cristallizzazione parziale con decantazione della parte liquida, ripetuta due volte e quindi impiegata per la crioscopia.

Determinato il punto di congelamento della N_2O_4, immergendovi dentro le bolle di SO_3 liquida, questa subito solidificava: alla rottura della bollicina la SO_3 reagì rapidamente con la N_2O_4 con formazione di una sostanza bianca fioccosa abbondante, che non si sciolse nella N_2O_4 neppure per prolungata agitazione.

Per conoscerne la composizione il contenuto del crioscopio venne versato in un pesa-filtri, e messo aperto in essiccatore su P_2O_5, vi si fece il vuoto ripetutamente sino ad eliminazione completa dell'ec-

(7) *G. Oddo* e *E. Scandola*, loc. cit.

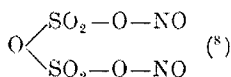
cesso del solvente. Nella sostanza bianca che rimase fu determinata SO_3 sciogliendola in acqua, portando la soluzione al volume di cc. 250 e prelevandone cc. 25 per ciascuna delle due determinazioni come $BaSO_4$.

Ottenemmo di questo sale nella prima determinazione gr. 0,2879, e nella seconda gr. 0,2888:

SO_3 trov. %: 68,72; 68,90.

calc. per $2SO_3.N_2O_3$: 67,80; per $2SO_3.N_2O_4$ 63,49.

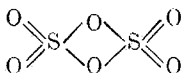
Il composto formatosi era pertanto il pirosolfato di nitrosile:

$$O\left\langle\begin{matrix}SO_2-O-NO\\SO_2-O-NO\end{matrix}\right.$$ (8)

CONCLUSIONI.

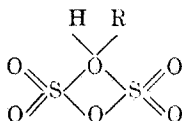
1. - In questo lavoro abbiamo determinato anzitutto la costante crioscopica del fosfolo ($SO_3.2POCl_3$), e l'abbiamo trovato uguale a 106 sciogliendovi cloruro di solforile e monocloroacetato d'etile.

2. - Abbiamo dimostrato che l'anidride solforica liquida in fosfolo dà soluzioni solide, per cui il peso molecolare risulta molto elevato e irregolarmente, sino a circa al triplo; invece l'anidride disolforica, se non subisce dissociazione, dà peso molecolare vicino a quello del valore teorico $S_2O_6 = 160$.

3. - Abbiamo trovato che l'anidride solforica liquida in acido solforico assoluto dà peso molecolare 79,8, media di determinazioni concordanti, che coincide con quello teorico per $SO_3 = 80$; invece l'anidride bianca fibrosa fornisce costantemente valori più elevati, con la media di determinazioni, pure corcordanti, $M = 88$, cioè del 55 % di 160, peso molecolare di S_2O_6. Questa percentuale, che corrisponde e quella che si ottiene con le sostanze che in soluzione in acido solforico assoluto dànno con esso sali di ossonio, ammonio ecc., dimostra che l'anidride fibrosa è l'anidride disolforica e della costituzione:

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S\!\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle\!S\!<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$$

(8) *A. Pictet* e *G. Karl,* Bull. Soc. Chim. de France [4], 3, 1124 (1908).

(solfato di solforile), e in soluzione in acido solforico assoluto ne dà il sale di ossonio:

```
           H   R
            \ /
   O      O       O
    \\S/   \S//
   O//  \O/   \\O
```

ionizzato anch'esso nella misura normale suddetta.

Pavia e Palermo. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Luglio 1926.

ODDO Giuseppe e CASALINO Ambrogio — Peso molecolare dell'anidride solforica liquida e di quella bianca fibrosa allo stato di vapore saturo. - Nota V.

Di determinazioni del peso molecolare del triossido di zolfo allo stato di vapore si conosce finora soltanto quella eseguita da M. Bodenstein e G. Fink in occasione delle loro note ricerche sulla cinetica del metodo di contatto, che citammo nella Nota II.

In questa memoria esporremo i risultati delle nostre ricerche per determinare il peso molecolare del triossido di zolfo allo stato di vapore saturo. Nell'esecuzione di esse ci siamo avvalsi delle indicazioni date da Perot ([1]) nel 1888 nel suo lavoro sulla misura del volume specifico dei vapori saturi, e di quelle più recenti, che si trovano, su argomenti analoghi, nei bei lavori di Ph. Guye ([2]) « Recherches modernes sur les gas » e di G. Baume ([3]).

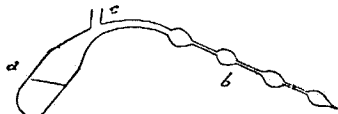



Fig. 1.

Preparammo a tale scopo l'anidride solforica liquida del tutto anidra in bolle facendo uso dell'apparecchio della fig. 1.

Dal tubo *c* s'introdussero nel recipiente *a* l'anidride fosforica e l'anidride solforica ottenuta dall'oleum e poi si chiuse alla lampada. Tenendo sollevata la branca a bolle *b*, anch'essa chiusa alla lam-

([1]) **Ann, Ch. et Phya 13,** 145 (1888). ([2]) J. Ch. phys. **V,** 321 (1908). ([3]) J. Ch. phys. **VI,** 3 (1909).

pada, si riscaldò a mite calore a ricadere per otto ore; poscia si mise l'apparecchio a distillare, come nella figura, e quando le bollicine erano sufficientemente piene si distaccarono una dall'altra con un colpo di fiamma.

In queste determinazioni fu necessario impiegare apparecchi completamente saldati alla fiamma. Con quelli a rubinetto nè il mastice di Travers ([4]), nè la miscela di paraffina e vasellina, nè l'acido metafosforico sciropposo denso, adoperato da Guye nel suo lavoro sopra N_2O_4 ([5]), si prestarono per una perfetta chiusura; per azione di SO_3 i primi si carbonizzarono, l'ac. metafosforico diventò troppo fluido, ed i rubinetti giravano difficilmente e perdevano.

1. – *Metodo del volumetro.* — Eseguimmo i primi tentativi usando l'apparecchio rappresentato nella fig. 2, col quale, operando nel modo stesso che descriveremo nel metodo successivo, si lasciava riempire di vapori saturi di anidride solforica un pallone *c*, di cui si determinava la capacità sino alla strozzatura *n* (litro 1,3746). nel modo che descriveremo per il pallone della fig. 3. Raggiunto nell'apparecchio l'equilibrio di pressione e di temperatura, si leggevano la temperatura dell'ambiente, la pressione atmosferica e l'altezza del mercurio nel manometro *b*, si chiudeva il pallone alla lampada in corrispondenza della strozzatura *n* e vi si titolava volumetricamente l'anidride solforica, che conteneva, per mezzo di una soluzione decinormale di potassa.

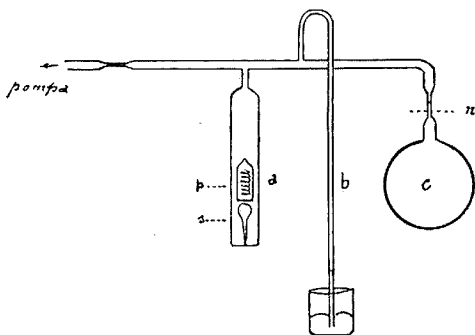



Fig. 2.

I risultati avuti in due determinazioni successive non furono del tutto concordanti e riuscirono alquanto più alti di quelli ricavati col metodo successivo, forse per la difficoltà di ottenere assolutamente secco un recipiente così grande, affinchè tutta la SO_3 rimanesse inalterata.

Il metodo presenta inoltre l'inconveniente che per fare il vuoto sino alla rarefazione voluta di mm. 0,3 di Hg in un pallone così grande occorrono 2 ore di lavoro.

([4]) Caucciù p. 16, vasellina 8 e paraffina 1. J Ch. phys. III, 556 (1906). ([5]) J. Ch. phys. VIII, 503 (1911).

2. – *Metodo per pesata.* — Nelle varie determinazioni ci fornì risultati del tutto concordanti. L'apparecchio di cui facemmo uso è indicato dalla fig. 3.

La bolla contenente l'anidride solforica, in quantità notevole affinchè ne rimanesse sempre un discreto eccesso, veniva posta nel tubo *a* con la punta affilata in basso. Su di essa si poneva un *percussore elettromagnetico* (figura 4), costituito da un tubo corto di vetro, a pareti spesse, chiuso alla lampada, contenente una spirale di filo di ferro ed appiattito alla estremità inferiore. Esso serve a provocare la rottura della bolla contenente la SO_3 al momento opportuno sollevandolo dall'esterno mediante una elettrocalamita a ferro di cavallo (fig. 5) e lasciandolo ricadere sulla bolla. Il peso complessivo del percussore era di circa gr. 10, l'elettrocalamita veniva eccitata dalla corrente fornita da quattro accumulatori disposti in serie.

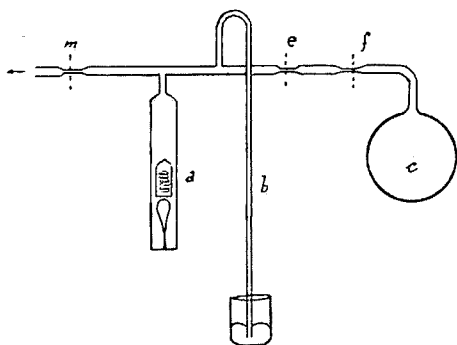
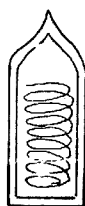



Fig. 3.

Fig. 4.

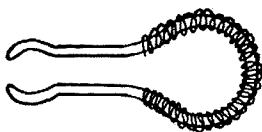



Fig. 5.

Il pallone *c* era della capacità di circa cmc. 330. Tra il tubo *a* ed il pallone *c* trovasi il tubo manometrico *b* (diametro interno mm. 2) a mercurio, e tutte le parti sono saldate tra loro alla fiamma.

La condotta dell'esperienza è la seguente. Per eliminare ogni traccia d'umidità da tutto il sistema esso viene svuotato successivamente per tre volte prima con la pompa ad acqua, attraverso un tubo contenente anidride fosforica, poi con quella a mercurio riscaldando leggermente alla fiamma, e lasciando rientrare dopo ogni svuotamento dell'aria perfettamente disseccata su ac. solforico ed anidride fosforica. Ottenuto il vuoto a tre decimi di mm. di mercurio, si chiude alla fiamma la strozzatura *m* e si provoca nel modo suddetto la rottura della bolla contenente l'anidride solforica. Quando l'equilibrio di temperatura e di pressione si è stabilito, il che richiede circa un'ora, si separa il pallone con un colpo di fiamma al capillare *e*. In quel momento si leggono la tem-

peratura dell'ambiente, l'altezza del mercurio nel manometro e la pressione atmosferica. Il pallone si pesa usando come contrapeso un pallone di ugual volume. Quindi lo si vuota completamente: il collo del pallone è perciò provvisto di due strozzature (fig. 6) La prima *e* ha servito a separarlo dall'apparecchio, saturo di vapori di anidride solforica. Eseguita la pesata s'introduce il capillare chiuso in un tubo di vetro in comunicazione con la pompa (fig. 7) dopo aver fatto una leggera incisione in *h*; si unisce questo al pallone per mezzo di un tubo di gomma, fissandolo prima della seconda strozzatura; si rompe il capillare alla incisione *h* con un leggero sforzo laterale del tubo *e*, e si fa il vuoto; poi si chiude il pallone alla fiamma in *f*. Ritornando a pesarlo assieme ai due pezzetti di vetro separati, la differenza dalla pesata precedente indica il peso dell'anidride solforica che conteneva.

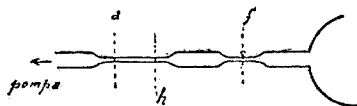
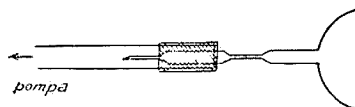



Fig. 6.

Fig. 7.

Per determinare esattamente il volume del pallone si pesa vuoto di aria in una bilancia sensibile al centigrammo; si rompe il capillare tenendolo immerso in acqua distillata previamente bollita e raffreddata sino alla temperatura voluta, e si ritorna a pesare il pallone riempito completamente di acqua.

Da questi dati si calcola la densttà del vapore secondo la nota formola [6]:

$$d = \frac{G.\ 760\ (1 + 0{,}00366\ t)}{p.\ v.\ 0{,}00009} \quad [I]$$

e con d $\times$ 2 il peso molecolare.

Ecco i risultati ottenuti:

A) – Con anidride solforica liquida.

1. – L'anidride solforica liquida impiegata in queste ricerche era stata preparata da recente col metodo indicato a principio di questa Nota, fig. 1. Prima della rottura della bolla: press. atmosferica mm. 748; manometro mm. 745.

(6) *G. Oddo.* Trattato di Chimica inorganica, pag. 24.

La bolla contenente l'anidride al colpo del percussore si è frantumata completamente, l'anidride si è evaporata in parte con violenza, e quella rimasta non si è solidificata. Raggiuntosi l'equilibrio dopo un'ora, si separò il pallone:

Press. atm. mm. 748; manometro mm. 462; temperat. ambiente 27°,3.

Pesate: *a*) Per la SO_3: tara = pallone + SO_3 + gr. 15,6622; e fatto il vuoto nel pallone tara = pallone vuoto + gr. 16,0842.

b) Per il volume: pallone col vuoto = gr. 64.20; id. pieno d'acqua a 25° = gr. 397,20.

Da queste determinazioni si ricavano:

SO_3 = gr. 0,4220 t = 27°,3
p = mm. 283 di Hg v = cmc. 334,3;

donde con l'equazione [I] si calcola:

d = 41,43 M = 82,86.

2. - L'anidride solforica era della stessa preparazione della precedente.

Prima della rottura della bolla: press. atm. mm. 752, manometro mm. 749.

Alla chiusura del pallone: press. atm. mm. 752; manometro mm. 498; temperatura ambiente 26°.

Eseguite le pesate per determinare SO_3 e il volume come nel caso precedente, risultano:

SO_3 = gr. 0,3736 t = 26°
p = mm. 251 v = cmc. 333,3;

donde si calcola:

d = 41,30 M = 82,60.

3. - Questa anidride solforica venne preparata per azione dell'anidride fosforica sull'ac. solforico concentrato e puro e poi messa a ricadere, come al solito, su P_2O_5 per 8 ore in tubo chiuso. La disposizione dell'apparecchio è come quella delle determinazioni precedenti, però in questa determinazione il tubo che conteneva l'anidride solforica ed il

pallone si trovano in un bagno grande di acqua (fig. 8), mantenuta in agitazione da una corrente di aria e ciò per assicurare l'uniformità assoluta di temperatura ed impedire ogni eventuale condensazione di anidride solforica nel pallone. Al momento della rottura della bolla il bagno d'acqua viene momentaneamente tolto.

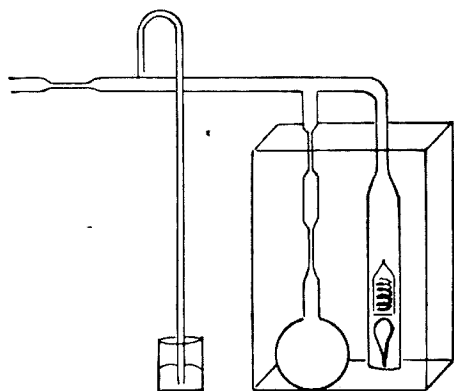



Fig. 8.

Alla rottura l'anidride solforica evapora in parte rapidamente solidificando; ma presto fonde di nuovo e si mantiene liquida sino alla fine della determinazione.

Prima della rottura della bolla: press. atm. mm. 752; manometro mm. 749.

Alla chiusura del pallone: press. atm. mm. 752; manometro 517; temperatura del bagno 24°,2. Eseguite tutte le pesate come sopra risultano:

SO_3 = gr. 0,3460   t = 24°,2
p = mm. 232   v = cmc. 332;

donde con l'equazione [I] si calcola:

d = 41,29   M = 82.58.

B) – Con anidride solforica solida bianca fibrosa.

Si usò nelle due determinazioni che seguono l'apparecchio della fig. 3, procedendo allo stesso modo che per l'anidride solforica liquida. I due campioni d'anidride solida studiati erano stati preparatl in bolle contemporaneamente e con lo stesso apparecchio di quelli dell'anidride liquida; ma a differenza dei precedenti col riposo si erano solidificati.

1. – L'anidride, ottenuta da recente, è solida, di aspetto amorfo.

Prima della rottura della bolla: press. atm. mm. 755; manometro mm. 752.

Alla chiusura del pallone: press. atm. mm. 755; manometro mm. 531; temperatura ambiente 24°,7.

Eseguite le pesate come sopra risultano:

SO_3 = gr. 0,3358 t = 24°,7
p = mm. 221 v = cmc. 333,8;

donde si calcota:

d = 41,915 M = 83,83.

2. - L'anidride si presenta in piccolissima parte fibrosa; per la massima parte ha aspetto bianco amorfo.

Prima della rottura della bolla: press. atm. mm. 752; manometro mm. 749.

Alla chiusura del pallone (dopo ore 4,30, cioè dalle 10,30 alle 15); press. atm. mm. 751; manometro mm.504; temperatura ambiente 26°,8.

Eseguite le pesate risultano:

SO_3 = gr. 0, 3671 t = 26°,8
p = mm. 244 v = 333,27;

donde con l'equazione [I] si calcola:

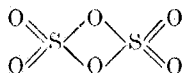
d = 41,84 M = 83,70.

CONCLUSIONI.

1. - Poichè per SO_3 si calcola il peso molecolare 80, i valori concordanti ottenuti nelle tre determinazioni eseguite con anidride solforica liquida di M = 82,86; 82,60 e 82,58, media 82,68, mostrano che quest'anidride allo stato di vapore saturo ed a circa 25° presenta molecola semplice, che però in piccola parte sono associate.

2. - Anche i valori ottenuti nelle due determinazioni compite con anidride solforica solida di aspetto amorfa, o amorfa e in parte fibrosa sono concordanti tra loro: cioè 83,83 e 83,70, media 83,77; e dimostrano che l'anidride disolforica nel trasformarsi in vapore si dissocia in massima parte nella monosolforica. Però mentre con l'anidride liquida si è otienuto invece di 80 il maggior valore medio di 82,68, con quella solida amorfa o fibrosa si è arrivato al valore medio 83,77. Data la sensibilità del metodo sperimentale impiegato questa differenza tra le due med.e di 1,09 crediamo che esca dai limiti degli errori sperimentali e

che non sia priva d'interesse. Essa c'indica che nei due casi si tratta di stati d'equilibrio diverso per azioni di massa; e cioè per l'anidride liquida avviene l'equilibrio tra le molecole semplici SO_3, in grande preponderanza, e le poche molecole associate $(SO_3)_2$, associazione labile, che possiamo rappresentare con le formole $(SO_3).(SO_3)$; e per l'anidride bianca solida fibrosa o amorfa l'equilibrio avviene tra le molecole semplici SO_3, quelle associate come sopra e inoltre quelle dimere date da scambio di valenza intera tra gli atomi, che ne fa modificare notevolmente le proprietà, come risulta evidente dalla formola che ne abbiamo proposta:

$$\begin{matrix} O & & O & & O \\ & \rangle S \langle & & \rangle S \langle & \\ O & & O & & O \end{matrix}$$

di solfato di solforile, dimostrata nella Nota precedente.

Pavia e Palermo. — Istituto di Chimica generale dell'Università. Luglio 1926.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

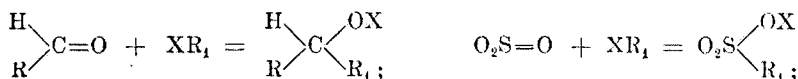
Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia,, - Corso Umberto I, 20 (Telefono 96-39).

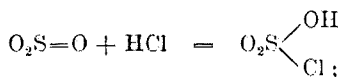
ODDO Giuseppe e SCONZO Antonino. — Comportamento chimico delle anidridi monosolforica e disolforica e loro costituzione. - Nota VI.

Nella Nota I uno di noi (G. Oddo), dopo aver dimostrato che queste due anidridi, oltre che per le proprietà fisiche e la grandezza molecolare, differiscono notevolmente nell'attività chimica, propose per la prima la formola di costituzione $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S{=}O$, e per la seconda quella $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$. Si veniva così ad ammettere che la differenza tra le due anidridi costituzionalmente era della stessa natura di quella che intercede tra le aldeidi e i loro polimeri.

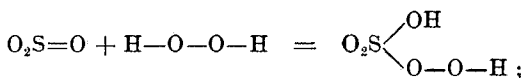
In questo lavoro abbiamo voluto dare sviluppo a tale confronto, che nei risultati della determinazione del peso molecolare delle due anidridi in acido solforico assoluto (Nota V) ha trovato piena conferma.

Per l'anidride monosolforica esistono in letteratura molti fatti che dimostrano come essa, alla pari delle aldeidi, abbia grande tendenza ad addizionare altre molecole in uno dei suoi tre atomi di ossigeno, e col medesimo meccanismo [1]:

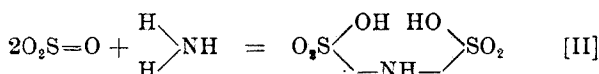
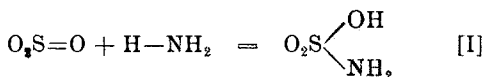
$$\begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + XR_1 = \begin{matrix}H\\R\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OX\\R_1\end{matrix}; \qquad O_2S{=}O + XR_1 = O_2S\!<\!\begin{matrix}OX\\R_1\end{matrix};$$

perdendo in pari tempo la sua grande attività chimica, per cui si può scrivere semplicemente $O_2S{=}O$, come abbiamo fatto qui sopra. Essa difatti addiziona subito HCl dando l'acido clorosolfonico [2]:

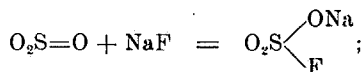
$$O_2S{=}O + HCl = O_2S\!<\!\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix};$$

[1] Come è noto il terzo atomo d'ossigeno si fissa a quello di zolfo sviluppando circa $^2/_3$ della quantità di calore di ciascuno degli altri due; perciò vi è meno stabilmente legato. Vedasi *G. Oddo*, Trattato di chimica inorganica, R. Sandron Edit. pag. 377 nota (1925). [2] *Williamson*, Berzelius Jahresb., 307 (1854).

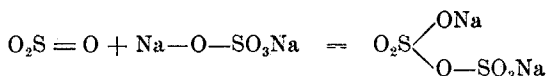
addiziona acqua ossigenata assoluta, dando l'ac. monopersolforico (3):

$$O_2S{=}O + H{-}O{-}O{-}H = O_2S\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown O{-}O{-}H\end{matrix};$$

ed ammoniaca (4) dando i sali ammonici dei due acidi ammino- e imidosolfonico:

$$O_2S{=}O + H{-}NH_2 = O_2S\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \qquad [I]$$

$$2O_2S{=}O + \begin{matrix}H\diagdown \\ H\diagup\end{matrix}NH = O_2S\begin{matrix}\diagup OH \quad HO\diagdown \\ \diagdown{-}NH{-}\diagup\end{matrix}SO_2 \qquad [II]$$

Il suo potere additivo va talvolta più oltre che per le aldeidi, e se ne ha la prova, oltreche nella formazione del composto [II], nell'addizione di alcuni sali, quali per es. i fluoruri (5) con la formazione di fluosolfonati:

$$O_2S{=}O + NaF = O_2S\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown F\end{matrix};$$

e dei solfati, per cui risultano i pirosolfati (6):

$$O_2S = O + Na{-}O{-}SO_3Na = O_2S\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown O{-}SO_3Na\end{matrix}$$

Nulla di strano pertanto che, sempre alla pari delle aldeidi, quando non può addizionare altri corpi addizioni sè stessa, trasformandosi nel polimero, cioè nell'anidride disolforica, sotto l'azione di un catalizzatore, risultante anche in questo caso da tracce di acqua.

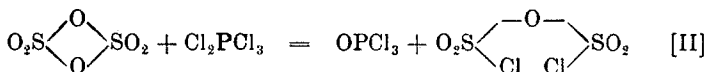
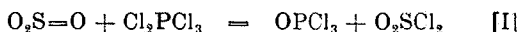
Guidati da questo concetto abbiamo voluto anzitutto ricercare se fosse stato possibile ritrovare dei catalizzatori negativi, che avessero cioè la proprietà di far rimanere l'anidride monosolforica inalterata e liquida anche se non del tutto anidra, analogamente appunto a quanto è stato ottenuto con le aldeidi.

(3) *H. Ahrle*, J. prakt. Chem., [2], **79**, 129 (1909). (4) *Berglund*, **Bulletin**, [2], **25**, 452 (1876); **29**. 422 (1878). (5) *Schultz-Sellak*, Ber., **4**, 109 (1871) e *Traube*, ivi, **46**, 2525 (1913). (6) *Schulze*, Ber., **17**, 2705 (1884).

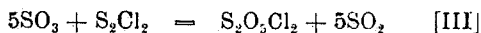
Tra i varii tentativi, risultati di qualche valore abbiamo raggiunto finora con zolfo, tellurio, tetraclorometane e ossicloruro di fosforo, come mostreremo nella parte sperimentale. Abbiamo osservato inoltre che la presenza dei varii catalizzatori ha influenza diversa sulla formazione dell'anidride ialina.

Un altro ordine di ricerche alle quali, sempre per analogia con le aldeidi, rivolgemmo l'attenzione, è quello di sostituire con due atomi di cloro sia l'atomo d'ossigeno attivo dell'anidride monosolforica, che uno di quelli a tipo anidridico (etereo) della disolforica per azione dei composti alogenati dei metalloidi: nel primo caso avremmo dovuto ottenere il cloruro di solforile [I] e nel secondo quello di pirosolforile [II]. Per es. con PCl_5:

$$O_2S{=}O + Cl_2PCl_3 = OPCl_3 + O_2SCl_2 \qquad [I]$$

$$O_2S\langle{}^{O}_{O}\rangle SO_2 + Cl_2PCl_3 = OPCl_3 + O_2S\langle{}^{-O-}_{Cl\;\;Cl}\rangle SO_2 \qquad [II]$$

Le notizie che si riscontrano in proposito in letteratura, la più parte di data non recente, sono contradittorie.

Hel 1838 Rose (7) saturando a 0° il protocloruro di zolfo con vapori d'anidride solforica vide che 1 mol. ne assorbe 5 mol. A 10° incominciò un rapido sviluppo di SO_2 e, cessato questo, inalzando la temperatura, a 145° distillò cloruro di pirosolforile:

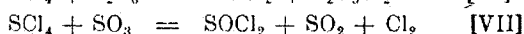
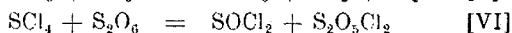
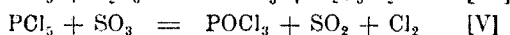
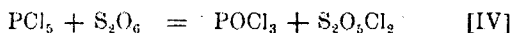
$$5SO_3 + S_2Cl_2 = S_2O_5Cl_2 + 5SO_2 \qquad [III]$$

Col tricloruro di fosforo in identiche condizioni ottenne il medesimo cloruro, ma con reazione meno netta.

Nel 1849 Persoz e Bloch (8) facendo agire invece i vapori di pentaeloruro di fosforo sull'anidride solforica, probabilmente quella fibrosa (9), ottennero un liquido, che credettero prodotto d'addizione della formola $Cl_{10}P_2.2SO_3$, nell'Jahresberichte di Berzelius (1849, p. 245) riportato come $PCl_5.2SO_3$. Gherardt e Chiozza quattro anni dopo (10) ritennero tale liquido un miscuglio di $POCl_3$ e altri cloruri; e U. Schiff nel 1857 un miscuglio di $POCl_3$ e SO_2Cl_2 (11).

(7) Berzelius Jahresb., 19, 201 (1840). (8) Compt. Rend., 28, 86 e 389 nota (1849). (9) L'a. dice « sur de l'acide sulfurique anhydre ». (10) Jahresb., 395 (1853). (11) Ibidem., 105 (1857); Journ. prakt. Ch., 71, 283 (1857).

In una corrispondenza da Pietroburgo del 1872 Gustavson ([12]) annunziò pure la formazione di SO_2Cl_2 dall'azione del cloruro di boro sull'anidride solforica, senza indicare il processo seguito nè allora nè poi.

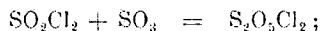
Nello stesso anno A. Michaelis ([13]), e assieme a lui Geuther (ivi), trovò che PCl_5 a freddo non agisce notevolmente sull'anidride solforica, e a caldo dà $POCl_3$, e SO_2 e Cl_2 invece del loro composto SO_2Cl_2. Assieme con O. Schifferdecker (ivi) credette di poter formulare nel seguente modo l'azione di PCl_5 e di SCl_4 sull'anidride solforica:

$$PCl_5 + S_2O_6 = POCl_3 + S_2O_5Cl_2 \quad [IV]$$
$$PCl_5 + SO_3 = POCl_3 + SO_2 + Cl_2 \quad [V]$$
$$SCl_4 + S_2O_6 = SOCl_2 + S_2O_5Cl_2 \quad [VI]$$
$$SCl_4 + SO_3 = SOCl_2 + SO_2 + Cl_2 \quad [VII]$$

Però con S_2O_6 non intendono significare l'anidride disolforica o fibrosa, allora di grandezza molecolare non nota, bensì due molecole di SO_3. Secondo questi chimici il cloruro di solforile effettivamente si forma nelle reazioni [V] e [VII], ma viene decomposto in SO_2 e Cl_2 dall'eccesso del clorurante.

Nel 1869 Schützenberger ([14]) sciogliendo anidride solforica (senza dire quale) in un eccesso di CCl_4 constatò l'immediato sviluppo di forte odore di fosgene. A bagno maria lo sviluppo di questo gas diventa regolare, e quando è cessato, distillando il residuo passa prima l'eccesso di CCl_4 e poi del cloruro di pirosolforile.

Sanger e Riegei ([15]) nel 1912, riferendo lo studio del processo di Schützenberger, trovarono che è uno dei migliori per preparare il cloruro di pirosolforile; ma non indicarono nemmeno loro di quale delle due anidridi abbiano fatto uso.

Nessun dubbio quindi che per azione dei cloruranti sull'anidride solforica in genere si formi cloruro di pirosolforile; senonchè per lo meno le esperienze di Rose, il quale fece uso d'anidride solforica gassosa, dimostrano che questo cloruro si forma anche dall'anidride monosolforica. Si poteva ritenere che nelle condizioni da lui adottate il cloruro di solforile, risultante in primo tempo, si fosse addizionato a un'altra molecola di SO_3, dando il cloruro di pirosolforile:

$$SO_2Cl_2 + SO_3 = S_2O_5Cl_2;$$

([12]) B., 5, 332 (1872). ([13]) Ibidem., 925. nota 2ª. ([14]) Compt. Rend., 69, 352 (1869). ([15]) Zeits. anorg. allg. Chem., 76, 91 (1912).

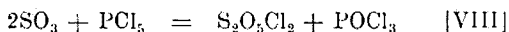
ma nel 1882 Ogier ([16]) e l'anno appresso Heumann e Köchlin ([17]) dimostrarono che tale sintesi diretta non avviene; però anche in questo caso in nessuna delle due memorie è indicato quale anidride solforica sia stata impiegata.

Introdotta ormai la distinzione netta tra l'anidride monosolforica e la disolforica abbiamo voluto chiarire tutti questi punti rimasti confusi e controversi intorno alla loro clorurazione.

Incominciammo anzitutto col ricercare se anche l'anidride monosolforica, usata come tale, non si combini col cloruro di solforile. I risultati da noi ottenuti sono decisivi: i due liquidi si mescolano tra loro con abbassamento di temperatura, e alla distillazione ritornano a separarsi inalterati, senza formazione di alcuna traccia di cloruro di pirosolforile. E però se il cloruro di solforile realmente si forma nell'azione dell'anidride monosolforica non può sfuggire alla ricerca o come tale o nei suoi prodotti di dissociazione SO_2 e Cl_2.

Prima di andare più oltre constatammo che anche l'ac, clorosolfonico non si addiziona nè reagisce in alcun modo a pressione ordinaria con l'anidride monosolforica.

Studiammo poi l'azione del pentacloruro di fosforo sulle due anidridi solforiche, la liquida e la fibrosa ordinaria. Per la monosolforica ne facemmo passare i vapori sul pentacloruro posto, in quantità nota, dentro una boccia di lavaggio a smeriglio, immersa tutta, durante la reazione, in un termostato pieno di acqua a 70°, affinchè i vapori di SO_2Cl_2 (p. e. 69°), appena formatisi, avessero potuto eliminarsi e condensarsi nell'unito refrigerante. Appena i due prodotti vennero a contatto incominciò un rapido sviluppo simultaneo di SO_2 e Cl_2, che durò a lungo; e quando questo fu cessato trovammo nel recipiente nel quale era avvenuta la reazione un liquido che incominciò a bollire al disopra di 100°, ne passarono circa $^2/_3$ tra 105-109° ed era $POCl_3$, poi la temperatura salì rapidamente e tra 135 145° distillò tutto il resto, ed era cloruro di pirosolforile $S_2O_5Cl_2$, quest'ultimo con resa molto minore alla teoria per:

$$2SO_3 + PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + POCl_3 \qquad [VIII]$$

Per studiare il comportamento di PCl_5 sull'anidride disolforica abbiamo messo questa dentro il pallone attaccato a smeriglio al refrigerante di un apparecchio Soxhlet e vi abbiamo fatto cadere a poco a poco la quantità teorica equivalente di PCl_5, calcolando l'anidride come

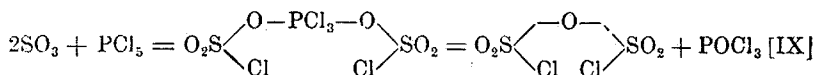
([16]) **Compt. Rend., 94,** 85 (1882). ([17]) **B., 16,** 479 (1883).

S_2O_6, Dopo pochi istanti avvenne una viva reazione con notevole riscaldamento; ma, a differenza della reazione con la SO_3, non si notò sviluppo di gas dalla valvola ad ac. solforico che chiudeva l'apparecchio, fatta astrazione di quel poco dovuto alla dilatazione termica dell'aria che vi era contenuta; e si formò un liquido poco colorato, che alla distillazione risultò esclusivamente costituito da $POCl_3$ e $S_2O_5Cl_2$.

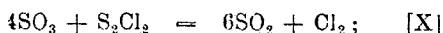
Si può pertanto asserire che l'azione del pentacloruro di fosforo sull'anidride monosolforisa si svolge veramente in parte secondo la equazione [I]; ma invece di SO_2Cl_2 si ottengono i suoi prodotti di dissociazione SO_2 e Cl_2, che dimostrano ugualmente la formola di costituzione $\begin{matrix}O\searrow\\ O\nearrow\end{matrix}S{=}O$ chè abbiamo dato a quell'anidride.

Con l'anidride disolforica invece lo sviluppo di SO_2 e Cl_2 manca del tutto e si ottiene, assieme al $POCl_3$, esclusivamente $S_2O_5Cl_2$ che, conformemente all'equazione [II], ne dimostra la costituzione che vi abbiamo dato.

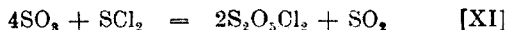
La formazione d' una certa quantità di cloruro di pirosolforile anche nell'azione sull'anidride monosolforica si può attribuire a parziale polimerizzazione che subisce questa anidride in disolforica durante la reazione; o come riteniamo più probabile dal comportamento col tetraclorometane, che descriveremo fra poco, a formazione intermediaria di un prodotto d'addizione:

$$2SO_3 + PCl_5 = O_2S\begin{cases}O-PCl_3-O\\ Cl \qquad\quad Cl\end{cases}SO_2 = O_2S\begin{cases}-O-\\ Cl\quad Cl\end{cases}SO_2 + POCl_3 \quad [IX]$$

Questi risultati col pentacloruro di fosforo hanno trovato piena conferma in quelli ottenuti col protocloruro di zolfo, che abbiamo voluto ripetere a completamento delle suddette ricerche di Rose.

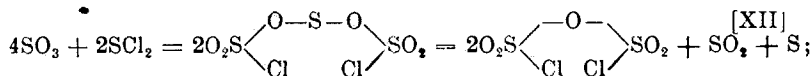
Operando nelle medesime condizioni sperimentali che con PCl_5 con le due anidridi, avvenne qui pure con la monosolforica un grande sviluppo di SO_2, secondo l'equazione:

$$4SO_3 + S_2Cl_2 = 6SO_2 + Cl_2 ; \qquad [X]$$

ma il cloro nel formarsi reagì con S_2Cl_2 dando SCl_2 (p. e. 64°, mentre S_2Cl_2 bolle a 137-139°) che alla temperatura del bagno di 68-70° distillò. Noi ne constatammo la presenza sia dal colore giallo rossastro dei vapori che si condensavano nel refrigerante, sia dalla colorazione

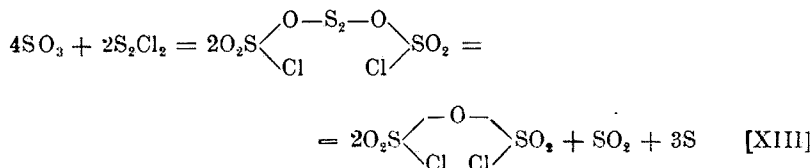
azzurra cui dava origine nel liquido raccolto nel collettore, mettendo in libertà zolfo, secondo l'equazione:

$$4SO_3 + SCl_2 = 2S_2O_5Cl_2 + SO_2 \qquad [XI]$$

il quale reagiva con l'eccesso di SO_3 dando il sesquiossido di zolfo, che, com'è noto, è di colorito azzurro.

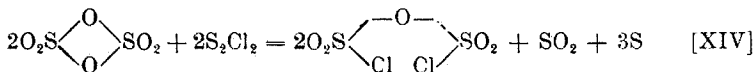
Anche in questo caso, come con PCl_5, nella boccia dentro il termostato, in cui si era compita la reazione, buona parte dei prodotti reagirono dando cloruro di pirosolforile secondo la medesima equazione [XI] che, con meccanismo analogo a quello indicato con PCl_5, si può scrivere:

$$4SO_3 + 2SCl_2 = 2O_2S\begin{matrix} \diagup O-S-O \diagdown \\ \diagdown Cl \quad Cl \diagup \end{matrix}SO_2 = 2O_2S\begin{matrix} \diagup -O- \diagdown \\ \diagdown Cl \quad Cl \diagup \end{matrix}SO_2 + SO_2 + S; \qquad [XII]$$

o anche direttamente secondo quest'altra equazione analoga:

$$4SO_3 + 2S_2Cl_2 = 2O_2S\begin{matrix} \diagup O-S_2-O \diagdown \\ \diagdown Cl \quad Cl \diagup \end{matrix}SO_2 =$$

$$= 2O_2S\begin{matrix} \diagup -O- \diagdown \\ \diagdown Cl \quad Cl \diagup \end{matrix}SO_2 + SO_2 + 3S \qquad [XIII]$$

Difatti in questa boccia si trovò notevole quantità di liquido che risultava di SO_3, $S_2O_5Cl_2$ e di un residuo solido gommoso.

Invece con l'anidride disolforica versandovi il protocloruro di zolfo la reazione incominciò appena i due prodotti vennero a contatto, con sviluppo di calore, ma senza sensibile eliminazione di gas. Distillando il liquido formatosi si ottenne esclusivamente $S_2O_5Cl_2$, e rimase zolfo nel pallone distillatorio, tutto conformemente all'equazione:

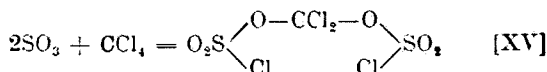
$$2O_2S\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}SO_2 + 2S_2Cl_2 = 2O_2S\begin{matrix} \diagup -O- \diagdown \\ \diagdown Cl \quad Cl \diagup \end{matrix}SO_2 + SO_2 + 3S \qquad [XIV]$$

che, come l'equazione [II], dimostra la costituzione che abbiamo dato dell'anidride disolforica.

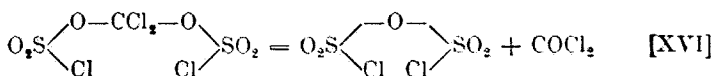
Estendendo il nostro studio anche all'azione del tetraclorometane, constatammo che mentre l'anidride monosolforica dà con esso subito soluzione completa, l'anidride disolforica vi si discioglie molto lenta-

mente e solo dopo parecchi giorni la soluzione è completa. Ottenuta però questa il comportamento delle due anidridi diventa grossolanamente uguale. Riscaldando, in tutte e due le soluzioni lo sviluppo di fosgene incomincia a circa 50° e diventa regolare a circa 70°, operando sia con le quantità stechiometriche che con un eccesso di tetraclorometane; e nei due casi si ottiene esclusivamente cloruro di pirosolforile, facilmente purificabile.

Abbiamo voluto fare delle indagini per definire la causa dell'identità di comportamento delle due soluzioni, che per le due anidridi stranamente risultava a favore della molecola dimera.

Le ipotesi che ci sembrarono più probabili sono le seguenti. Per l'anidride monosolforica, che due mol. di essa, dato il suo grande potere additivo, messo in evidenza avanti, si addizionino in primo tempo ad una mol. di CCl_4:

$$2SO_3 + CCl_4 = O_2S\begin{matrix} \diagup O-CCl_2-O \diagdown \\ \diagdown Cl \qquad\quad Cl \diagup \end{matrix}SO_2 \qquad [XV]$$

e che questo prodotto d'addizione formatosi col calore si dissocii dando $S_2O_5Cl_2$ e $COCl_2$:

$$O_2S\begin{matrix} \diagup O-CCl_2-O \diagdown \\ \diagdown Cl \qquad\quad Cl \diagup \end{matrix}SO_2 = O_2S\begin{matrix} \diagup -O- \diagdown \\ \diagdown Cl \quad Cl \diagup \end{matrix}SO_2 + COCl_2 \qquad [XVI]$$

Per l'anidride disolforica pensammo che essa a contatto con CCl_4 a poco a poco si vada dissociando in $2SO_3$, donde la lentezza nel disciogliersi; perciò il resto procede ugualmente.

Composti d'addizione in tali rapporti stechiometrici sono stati ottenuti da Prandl e Borinski ([18]) per azione dell'anidride solforica sul tetrabromuro di selenio o sul tetracloruro di tellurio, aventi perciò rispettivamente la composizione $SeBr_4.2SO_3$ e $TeCl_4.2SO_3$; quest'ultimo riscaldato nel vuoto sopra 85° fonde e a 125° dà vapori di SO_3, trasformandosi nel composto $TeCl_4.SO_3$.

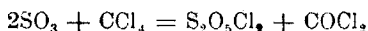
A conforto di questa ipotesi osservammo subito che la miscela di 2 mol. SO_3 con 1 ½ mol. CCl_4 dopo circa due ore a temperatura ordinaria (26-28°) perde la proprietà caratteristica della SO_3 di carbonizzare istantaneamente la carta, mentre di $COCl_2$ non se n'è sviluppato che piccola quantità.

([18]) Z. anorg. allgem. Ch., 62, 237 (1909).

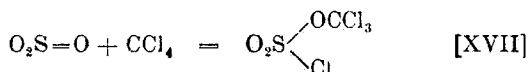
Però i tentativi che abbiamo fatto per isolare tali prodotti d'addizione con CCl_4 o con PCl_5 per distillazione a pressione ordinaria o ridotta, ovvero per cristallizzazione sono rimasti infruttuosi.

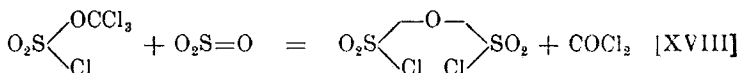
Un altro buon indizio intorno alla formazione di tale prodotto d'addizione intermediario abbiamo ricavato studiando la velocità di formazione del fosgene.

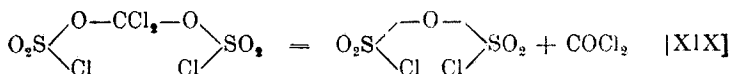
Difatti, secondo l'equazione:

$$2SO_3 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2$$

la reazione sarebbe trimolecolare; però operando con eccesso di tetraclorometane, per rendere trascurabile la quantità di quest'ultimo che prende parte al processo, viene ridotta a reazione bimolecolare.

Similmente si sarebbe avuta una reazione bimolecolare ammettendo che in un primo tempo e rapidamente e completamente si addizioni 1 mol. di SO_3 con 1 mol. di CCl_4:

$$O_2S{=}O + CCl_4 = O_2S\begin{cases} OCCl_3 \\ Cl \end{cases} \qquad [XVII]$$

e che questo prodotto formatosi agisse in seguito su un'altra mol. SO_3, con velocità misurabile, secondo l'equazione:

$$O_2S\begin{cases} OCCl_3 \\ Cl \end{cases} + O_2S{=}O = O_2S\begin{cases} —O— \\ Cl \quad Cl \end{cases}SO_2 + COCl_2 \qquad [XVIII]$$

Invece secondo l'interpretazione da noi data sopra la reazione si presenta come monomolecolare, perchè fornita semplicemente dall'equazione di decomposizione:

$$O_2S\begin{cases} O—CCl_2—O \\ Cl \qquad\quad Cl \end{cases}SO_2 = O_2S\begin{cases} —O— \\ Cl \quad Cl \end{cases}SO_2 + COCl_2 \qquad [XIX]$$

Essendo $COCl_2$ gassoso a temp. ord., la facile determinazione di esso man mano che si sviluppa si prestava bene allo studio quantitativo della reazione.

L'esperienza confermò quanto avevamo preveduto: le determinazioni che riportiamo nella parte sperimentale dimostrano appunto che la formazione del fosgene è dovuta ad una reazione monomolecolare.

Risultati analoghi si sarebbero però ottenuti ammettendo che il fosgene si formi istantaneamente e completamente appena SO_3 e CCl_4

vengono a contatto tra loro a temp. ord. ; e che si fosse poi sviluppato col riscaldamento dalla soluzione in cui sarebbe rimasto, ubbidendo appunto la velocità di sviluppo dei gas dalla loro soluzione anch'essa all'equazione di prim'ordine. Per quanto questa ipotesi ci sembri poco probabile, la piglieremo in esame sperimentale in altro lavoro, per non allontanarci dall'argomento che per ora ci occupa.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

Stabilizzazione dell'anidride monosolforica per azione di catalizzatori.

Per potere raccogliere anidride monosolforica anidra in una serie di tubi durante la distillazione furono saldati alla lampada al tubo di sviluppo d'un palloncino Erlenmeyer un tubo di vetro di circa cm. 50, ed alla estremità di questo il tubo d'immissione d'una boccia di lavaggio a turacciolo smerigliato ed a perfetta tenuta (fig. 1).

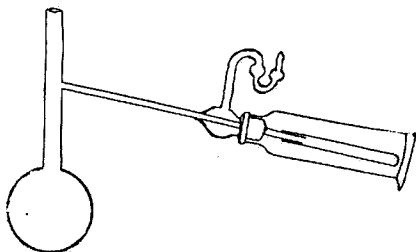



Fig. 1.

Il tubicino interno di essa venne tagliato lasciandone circa un quarto per introdurlo nell'apertura del tubo nel quale si doveva raccogliere la SO_3. Al tubo di sviluppo della boccia venne saldata una valvoletta, nella quale al momento opportuno si metteva un po' di ac. solforico ad evitare l'assorbimento d'umidità dell'aria.

Per la bocca del pallone s'introducevano successivamente anidride fosforica e anidride solforica preparata col metodo descritto nella Nota II e si chiudeva alla lampada. L'apparecchio veniva disposto prima a ricadere e si riscaldava a circa 48° per 6 ore ; poscia a distillare, ponendo dentro la boccia di lavaggio uno dei tubi di vetro fusibile e a pareti spesse nei quali si voleva raccogliere la SO_3, previamente preparati con dentro la sostanza che si voleva cimentare come catalizzatore, e conservati in un essiccatore. Mentre in uno di essi si distillava la SO_3, quello precedente nel quale si erano raccolti circa cmc. 4 di SO_3 si saldava

alla lampada. Durante la saldatura avveniva l'assorbimento inevitabile di tracce di umidità che bastavano a determinare la polimerizzazione.

In un primo tentativo nel quale i tubi furono chiusi alla fine di febbraio del 1925, furono cimentate le seguenti sostanze: bromo, iodio, zolfo, alluminio in polvere, P_2O_5, $POCl_3$, Al_2O_3, K_2SiO_3. Con iodio si ebbe subito la colorazione verde cupo del composto $I(SO_3)_3$ ([19]). A poco a poco, essendo la temperatura ambiente di circa 10°, si ebbe la solidifizione completa dell'anidride in tutti i tubi. Riscaldandoli allora a 30° a bagno maria si ebbe la liquefazione quasi completa nei tubi dell'iodio e dello zolfo; ma col raffreddamento ritornarono a solidificare. Alla fine di marzo (temperatura dell'ambiente 16-20°) tutti i tubi furono riscaldati a bagno maria a 80°, e in tutti si ebbe la fusione quasi completa; ma dopo una notte di riposo l'anidride si trovò solidificata in tutti i tubi ad eccezione di quelli contenenti zolfo, ossicloruro di fosforo e anidride fosforica.

L'anidride in essi contenuta si mantenne liquida dal marzo 1925 per tutta la stagione estiva; ma nell'ottobre, ai primi sensibili abbassamenti di temperatura si polimerizzò quella del tubo contenente P_2O_5; quello con S diede una massa ialina, per la quale bastava il calore della mano per farne separare la massima parte come liquido limpido, lasciando una piccola quantità di prodotto ialino infusibile a quella temperatura, che però a contatto col liquido si diffondeva in esso facendo ritornare l'insieme ialino, ma facilmente fusibile al calore della mano quanto prima, e mentre scriviamo ad un anno di distanza ha conservato tale proprietà. Nel tubo contenente $POCl_3$ l'anidride rimase liquida per tutto l'inverno 1925-26; invece in marzo, in un giorno di caldo eccessivo sciroccale, si ebbe la polimerizzazione.
Altri tubi preparammo il 1° giugno 1925 contenenti pure piccole quantità di zolfo, $POCl_3$ e P_2O_5 e si comportarono identicamente ai precedenti.

Incoraggiati da questi primi risultati preparammo altri 4 tubi il 6 giugno 1926, contenenti SO_2 in quantità variabile, preventivamente disciolta in SO_3; ed il 12 giugno 1926 (temperatura esterna diurna 20 22°) con le seguenti altre sostanze: Se, Te, Ph rosso, Sb, Si, CCl_4, SO_2Cl_2, $POCl_3$ in piccolissima quantità, K_2SO_4.

Col fosforo rosso dopo circa 20 minuti si ebbe la separazione d'un fiocchettino di S_2O_6, seguita presto da altri, e dopo un'ora la polimerizzazione era quasi completa. Altrettanto quasi avvenne nei 4 tubi contenenti SO_2.

([19]) *Weber*, J. prakt. Chem., 25, 244 (1882).

Dopo 16 ore si trovò polimerizzata l'anidride dei tubi contenenti Se, Si, $POCl_3$ e K_2SO_4; mentre era ancora liquida quella con Te, Sb, CCl_4, SO_2Cl_2.

Dopo 48 ore questi ultimi tubi contenevano ancora anidride liquida. Abbandonati per una notte fuori della finestra, il mattino seguente si trovò polimerizzata quella dei tubi contenenti Sb e SO_2Cl_2, e sono rimasti sempre liquidi i campioni contenenti Te e CCl_4.

Tutti i campioni preparati in febbraio o in giugno 1925, eccettuato quello contenente zolfo preparato in febbraio, che aveva subito una prima liquefazione, il quale, come si è detto, fondeva in massima parte al calore della mano ed inoltre quelli con SO_2, il giorno 11 giugno 1926 furono sottoposti a nuova liquefazione con riscaldamento molto lento, compito su tutti simultaneamente in doppio bagno di acqua distillata posto su bagno di sabbia. La liquefazione dell'anidride incominciò in tutti a circa 30° e prima nei tubi contenenti SO_2, cui seguì quello con S preparato in giugno 1925, che ancora non era stato liquefatto. A 55°, temperatura raggiunta dopo 4 ore di riscaldamento, la liquefazione in tutti i tubi era molto progredita, ma in misura diversa e cioè era quasi completa in quella con SO_2, poichè vi restava non liquefatta soltanto una piccola quantità di massa ialina; restava pure massa ialina, un po' di più, nel tubo con zolfo; e ancora un po' di più in quello con silice. Contenevano, con molto liquido, alquanta massa ialina assieme ad aghi i due tubi con $POCl_3$; e molta massa ialina quello con Al_2O_3. Dei catalizzatori solidi nessuno arrivò a disciogliersi completamente, pur avendo agitato più volte tutti i tubi. La liquefazione dell'anidride fu completa in tutti i tubi a circa 80-85°.

Col raffreddamento dopo una notte di riposo fu trovato liquido soltanto il contenuto del tubo con SO_2 e quello dei due tubi con $POCl_3$; in tutti gli altri si era rappreso in una massa bianca aghiforme, imbevuta di sostanza che non si poteva bene discernere se liquida o ialina. Dopo un giorno anche i campioni con SO_2 si solidificarono, prendendo il medesimo aspetto, e mentre scriviamo (in luglio 1926) resta ancora liquido il contenuto dei due tubi con $POCl_3$, che si presenta in tutti e due omogeneo; e inoltre quello dei due tubi con zolfo contenente in sospensione la piccola parte ialina descritta sopra; e basta il calore della mano per fare fondere in massima parte il contenuto dei tubi con SO_2 e alquanto quelli con K_2SO_4 e Al_2O_3 (temperatura ambiente 27°,5). Inoltre son rimasti sempre liquidi i tubi contenenti Te e CCl_4, preparati, come si è detto, il 12 giugno 1926.

II.

Comporfamento dell'anidride monosolforica col cloruro di solforile.

L'anidride monosolforica fu preparata col metodo descritto nella Nota II; ed il cloruro di solforile con quello di Schulze ([20]) e purificato nel modo descritto nella Nota IV.

Versando il cloruro sull'anidride 1 mol.: 1 mol. si ottiene soluzione completa con notevole abbassamento di temperatura e sviluppo di fumi bianchi. Col riposo di tre giorni, a riparo dell'umidità in apparecchio ben chiuso, non si osservò nulla di nuovo. Distillandone una parte a pressione rarefatta a cm. 56 di Hg si raccolsero soltanto poche gocce tra 38-39° e il resto fu trascinato dalla pompa, dando densi fumi bianchi. Distillando il resto a pressione ordinaria si raccolsero, in quantità quasi uguali, le tre frazioni 40-50°, 50-60°, 60-65°, senza alcun residuo: erano costituite da liquido incoloro, incongelabile in miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale, col riposo di una notte la prima frazione si rapprese in una massa bianca che fuse in massima parte in bagno di acqua a 20° in due ore, lasciando un residuo ialino. Ridistillando tutte le frazioni passarono al disotto di 70°. Resta esclusa quindi la formazione anche di tracce di cloruro di pirosolforile. Alle analisi acidimetriche le frazioni più volatili, ma a temperatura incostante, risultarono di anidride solforica inquinata di SO_2Cl_2 e così pure il deposito ialino suddetto; e viceversa le frazioni bollenti a temperatura più alta.

III.

Comportamento dell'anidride monosolforica con l'acido clorosolfonico.

L'ac. clorosolfonico fu preparato col metodo di William ([21]), cioè per azione del pentacloruro di fosforo sull'acido solforico, usando di questo l'ac. assoluto ([22]). Si raccolse la frazione passata a 145-150° a pressione ordinaria.

([20]) Metodo di contatto con la canfora. Journ. prakt., Ch. 24, 168 (1881).
([21]) Bulletin. 13, 228 (1870). ([22]) *G. Oddo* e *E. Scandola*, Gazz. chim. ital, 38, I, 603 (1908).

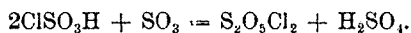
Mescolando l'anidride monosolforica, preparata come al solito, con l'ac. clorosolfonico in rapporto equimolecolare si notò leggerissimo sviluppo di calore e si ottenne subito miscela omogenea.

Distillando si raccolse una prima frazione passata tra 45-50°, che subito si rapprese in aghi, ostruendo anche il tubo di sviluppo dell'apparecchio, che ne venne liberato riscaldando. Sorpassati i 50° la temperatura salì rapidamente a 145° e passò tutto tra 145-150°.

L'analisi della prima frazione mostrò che era anidride solforica con tracce di cloro ionico; e quella della seconda, che ridistillata due volte conservò il medesimo punto d'ebollizione, dimostrò che era l'ac. clorosolfonico inalterato:

Cl trov. %: 30,01; calc. per $ClSO_3H$: 30,42; per $S_2O_5Cl_2$: 37,62.

Perciò l'anidride monosolforica non solo non si addiziona con l'ac. clorosolfonico, ma non agisce nemmeno su di esso come disidratante, come si sarebbe potuto aspettare secondo l'equazione:

$$2ClSO_3H + SO_3 = S_2O_5Cl_2 + H_2SO_4.$$

IV.

Azione del pentacloruro di fosforo sulle anidridi mono- e disolfonica.

A) *Anidride monosolforica.* — Quest'anidride reagisce molto energicamente sul pentacloruro, con rapido sviluppo di gas versando l'una sull'altro o viceversa a temperatura ordinaria o anche raffreddando; ed in queste condizioni non si osserva altro che la formazione di $POCl_3$ assieme a quantità variabile di $S_2O_5Cl_2$.

Per potere studiare esattamente l'andamento di questo processo abbiamo operato nel seguente modo: al tubo di sviluppo d'un palloncino Erlenmeyer venne saldato il tubo d'immissione d'una piccola boccia di lavaggio a tappo smerigliato, e il tubo di sviluppo di questa boccia fu saldato alla canna d'un refrigerante, della quale l'altra estremità venne collegata a smeriglio con una boccia portante una valvoletia ad H_2SO_4 che si poteva attaccare pure a smeriglio.

Nel palloncino furono introdotti circa gr. 50 d'anidride fibrosa prelevata da un palloncino della Casa Erba aperto all'istante, ed il collo venne chiuso alla lampada.

Nella boccia di lavaggio vennero introdotti gr. 29,4 di PCl_5 in polvere, prelevato pure da una boccetta della stessa Fabbrica, chiusa

alla lampada, aperta in quell'istante; e la boccia fu immersa in un termostato, portando e mantenendo la temperatura del bagno di acqua a 74-75°. Si usò pertanto un grande eccesso di SO_3, poichè per l'equazione di reazione $SO_3 + PCl_5 = POCl_3 + SO_2Cl_2$ si calcola, per quella quantità di PCl_5, gr. 11,3 di SO_3; e per l'equazione $2SO_3 + PCl_5 = = POCl_3 + S_2O_5Cl_2$ [II] quindi il doppio.

Il palloncino contenente l'anidride fibrosa venne riscaldato dolcemente su bagno di lega metallica. Appena i vapori di SO_3 incominciarono a passare su PCl_5 dalla valvola ad ac. solforico incominciò a svilupparsi una rapida corrente d'anidride solforosa e di cloro, questo ultimo riconoscibile dall'intenso colore (la cartina amido iodurata ora imbruniva, ora si scolorava). Dopo circa ore 1 $^1/_2$, quando la colorazione del cloro nei gas che sfuggivano dalla valvola era scomparsa, si sospese la distillazione della SO_3, in massima parte già passata, chiudendo alla lampada il tubo di comunicazione tra palloncino e boccia, per evitare l'assorbimento. Nel collettore si erano raccolte poche goccie di distillato che fumavano fortemente all'aria; e nella boccia si rinvenne un liquido incoloro fortemente fumante all'aria, che alla distillazione eliminò prima fumi bianchi, la temperatura salì rapidamente a 102° e sino a 113° passò la maggior parte (gr. 19,6), ed era $POCl_3$ p. e. 107°; poscia la temperatura salì rapidamente, e tra 138-147° si raccolsero gr. 9,3 di distillato, che era $S_2O_5Cl_2$.

B) *Anidride disolforica.* — Nel palloncino d'un apparecchio Soxhlet furono posti sveltamente gr. 11 d'anidride disolforica prelevata da un palloncino della Casa Erba pervenutoci il 1° ottobre 1925. In un pesa-filtri furono pesati gr. 14,2 di PCl_5 prelevato da una boccia chiusa alla lampada, cioè 1 mol. S_2O_6 : 1 mol. PCl_5.

La mescolanza fu fatta nel tempo più breve possibile, versando il PCl_5 sulla S_2O_6.

Momentaneamente non si osservò alcuna reazione; ma ben tosto incominciò a sentirsi come un crepitio: il pallone si è notevolmente riscaldato, non si ebbe sviluppo di gas e si ottenne in pochi istanti un liquido omogeneo, leggermente bruno, che sottoposto a distillazione fornì una frazione tra 102-120° circa $^1/_3$, e un'altra costituita dal rimanente tra 121-145°, e ridistillati erano la prima $POCl_3$ e la seconda $S_2O_5Cl_2$, in quantità, come si vede, quasi inversa di quelle ottenute con l'anidride monosolforica.

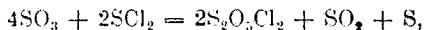
V.

Azione del protocloruro di zolfo sulle anidridi mono- e disolforica.

A) *Anidride monosolforica.* — Operando col medesimo apparecchio usato per lo studio dell'azione del PCl_5 si posero nel palloncino Erlenmeyer circa gr. 90 d'anidride fibrosa (grande eccesso) e nella boccia gr. 27,35 di S_2Cl_2 del commercio p. e. 137-139°, poscia s'immerse questa nel termostato portando il bagno alla temperatura di 68-70°, si collegò la boccia al refrigerante e si lasciò gorgogliare nel S_2Cl_2 la corrente di SO_3 che si sviluppava riscaldando dolcemente a bagno di lega l'anidride fibrosa. Fin dal principio della reazione si osservò, assieme ad un notevole sviluppo di SO_2, la condensazione nel refrigerante, specialmente nella prima parte, di vapori giallo-rossastri, che non si possono attribuire a S_2Cl_2, per il suo punto di ebollizione molto superiore a quello del bagno, bensì a SCl_2 (p. e. 64°), formatosi secondo l'equazione:

$$2SO_3 + S_2Cl_2 = 3SO_2 + SCl_2;$$

e da principio se ne raccolse un poco anche nel collettore. In seguito però si ebbe la distillazione regolare d'un liquido incoloro, che nella boccia ove si raccoglieva assieme col distillato di prima diventava azzurro, molto probabilmente per questa reazione:

$$4SO_3 + 2SCl_2 = 2S_2O_5Cl_2 + SO_2 + S,$$

e lo zolfo formatosi si scioglieva nell'eccesso di SO_3 distillato dando il sesquiossido, che è appunto azzurro.

Interrotta la distillazione della SO_3, staccando alla lampada il pallone Erlenmeyer, nella boccia di lavaggio si trovò un abbondante liquido omogeneo, biancastro, che fumava fortemente all'aria.

Sottoposta alla distillazione ne passò una piccola quantità tra 60-75°, poi la temperatura salì alquanto rapidamente, la massima parte del prodotto distillò tra 115-140° (gr. 35,7) e rimase nel pallone uno scarso residuo che col raffreddamento si rapprese ed era S_2O_3. Ridistillando, la prima frazione bollì a 46° ed era SO_3; con la seconda la temperatura salì rapidamente a 140°, e, eccetto la piccola quantità sino allora raccoltasi, tutto il resto distillò costantemente a 140° ed era cloruro di pirosolforile, come mostrano le seguenti analisi:

Gr. 0,7900 di sostanza fornirono gr. 1,7365 di $BaSO_4$ e gr. 1,0503 di AgCl.

trov. %: S 30,18; Cl 32,82

per $S_2O_5Cl_2$ calc. : 29,82; 32,97.

I medesimi risultati si ottennero distillando la scarsa quantità di liquido che si era raccolto durante la reazione.

B) *Anidride disolforica.* — Operando come per S_2O_6 e PCl_5 s'impiegarono gr. 6,8 d' anidride fibrosa vecchia di più di un anno e gr. 5,1 di S_2Cl_2, cioè 1 mol. S_2O_6 : 1 mol. S_2Cl_2. Mescolando i due prodotti nel pallone dell'apparecchio Soxhlet avvenne anche qui la reazione con riscaldamento e senza sviluppo di gas, e si ottenne un liquido omogeneo debolmente bruno, che distillò tra 120-148°, lasciando nel palloncino un residuo brunastro solido, di zolfo. Ridistillando questo liquido, la temperatura salì rapidamente a 140° e passò quasi completamente. All'analisi era cloruro di pirosolforile $S_2O_5Cl_2$.

VI.

Azione del tetraclorometane sulle due anidridi mono- e disolforica.

A) *Anidride monosolforica.* — L'anidride fu preparata distillando l'oleum nel modo descritto nella Nota II, e al momento dell'impiego si conservava del tutto liquida a temperatura ordinaria. Il tetraclorometane era del commercio e fu reso assoluto col metodo descritto da E. Serra ([23]).

Facendo variare le quantità messe a reagire da 2 mol. SO_3 per 1 mol. di CCl_4, a 1 mol. SO_3 per 1, 2, 5 mol. CCl_4 si osservò sempre che mescolando i due prodotti in apparecchio chiuso bene con valvola ad ac. solforico avviene assorbimento di calore. Agitando di tempo in tempo a temperatura ordinaria di 10-15° nessuna bolla di fosgene sfugge dalla valvola anche sino a dopo 24 ore, però il miscuglio ne ha l'odore irritante e soffocante caratteristico.

Trascorse 24 ore, sottoponendo le varie miscele a distillazione frazionata a pressione ordinaria, a circa 50° incominciano a svilupparsi fumi bianchi dell'odore del fosgene (con $AgNO_3$ diedero AgCl e con $Ba(OH)_2$ precipitato di $BaCO_3$); sino al disotto di 90° si raccolse quantità di liquido variabile da poche gocce avute col primo miscuglio a molto più, secondo le proporzioni impiegate dei due reagenti; e questa

([23]) **Gazz. chim. ital., 29, II, 353 (1899).**

frazione ridistillata frazionatamente risultò sempre costituita da CCl_4 contenente in soluzione quantità variabile di $COCl_2$ senza alcuna traccia di SO_2Cl_2 (assenza di precipitato dibattendola con soluzione di cloruro di bario). Al di sopra di 90° la temperatura in tutti i casi salì rapidamente e tra 138-140° distillò tutto il resto. Il prodotto fumava all'aria e dava forte odore di fosgene. Messolo a bollire a ricadere sino quasi a completa eliminazione di questo, bollì a 140-142° ed era cloruro di pirosolforile con buon rendimento.

Mescolando esattamente i due componenti nel rapporto 2 mol. SO_3 : 1 mol. CCl_4 e, dopo 14 ore di riposo, raffreddando il miscuglio con miscela frigorifera di ghiaccio e sale, non si separarono da esso affatto dei cristalli. Sottoponendo lo stesso miscuglio alla distillazione frazionata a pressione rarefatta sino a cm. 3-4 di Hg si svilupparono torrenti di fosgene, che venne assorbito in bocce a potassa, e tra 70° e 95° distillò un liquido incoloro, che ridistillato a pressione ordinaria si comportò come nei casi precedenti, fornendo soltanto come prodotto della reazione cloruro di pirosolforile p. e. 140-142°, oltre il $COCl_2$ che si era eliminato. Mescolando finalmente 2 mol. SO_3 (gr. 68,6) con 1 $^1/_2$ mol. CCl_4 (gr. 99,02), prelevando subito una goccia della miscela, per mezzo di un tubo a punta affilata e facendola cadere su carta da filtro, questa venne immediatamente carbonizzata, come avviene con SO_3 pura. Ripetendo il medesimo saggio di tempo in tempo, tenendo la miscela a riparo dall'umidità in boccetta chiusa con valvola ad ac. solforico, si ebbe la carbonizzazione istantanea della carta sino a un'ora e mezzo da che la miscela era stata fatta; dopo 2 ore avveniva prima annerimento della carta con sviluppo di fumi bianchi e poi carbonizzazione e ciò continuò sino a 2 ore e mezza dalla preparazione della miscela; in seguito, a poco a poco, il tempo che intercedeva tra l'annerimento della carta e la sua carbonizzazione diventò sempre più lungo e dopo 4 ore si osservò soltanto leggero imbrunimento della carta senza carbonizzazione. Durante tutto questo tempo si erano sviluppate poche bolle di fosgene, malgrado la temperatura estiva (26-28°) alla quale era stata fatta l'esperienza.

VII.

Misura della velocità di reazione tra l'anidride monosolforica e il tetraclorometane.

Disponemmo l'esperienza nel modo seguente: al collo d'un palloncino venne saldato un tubo, e questo fu fatto passare attraverso un manicotto da refrigerante nel quale circolava acqua a 15°, in modo che tetraclorometane e anidride solforica potessero ricadere.

All'estremità del tubo se ne unì un altro portante una valvoletta contenente tetraclorometane, che aveva lo scopo di trattenere qualche traccia d'anidride sfuggita, collegata per l'altra estremità ad un tubo terminante a punta sottile, che, attraversando uno dei tre fori d'una boccia di lavaggio, penetrava in un volume noto di una soluzione doppia normale d'idrato potassico.

Al secondo foro della boccia si applicava una valvoletta che funzionava da tubo testimone per essere sicuri che non andasse perduto fosgene. Dal terzo foro si facevano i prelevamenti con una pipetta, togliendo il turacciolo.

Una prima esperienza ci servì a saggiare la temperatura più conveniente, che risultò verso i 70°.

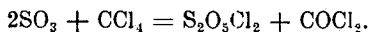
La seconda esperienza fu condotta nel seguente modo: gr. 41,15 d'anidride furono mescolati con poco tetraclorometane e versati sveltamente nel palloncino, aggiungendo poi del CCl_4 in modo da impiegare un totale di gr. 200, circa 4 mol. in più del teorico per $2SO_3:CCl_4$. Il palloncino venne immerso in un termostato e questo portato alla temperatura di 70°.

Quando incominciò lo sviluppo regolare di fosgene, il cui assorbimento dalla soluzione di potassa veniva facilitato riscaldando questa a circa 60°, si fece un primo prelevamento di cc. 10 e si è da allora incominciato a segnare il tempo a zero.

La soluzione di potassa prelevata venne portata al volume di cmc. 100 ed in essa si determinò l'alcalinità totale con una soluzione $\frac{n}{10}$ d'ac. cloridrico, in modo che per differenza dal titolo precedente della potassa si potè calcolare facilmente la quantità di fosgene sviluppatosi:

$$COCl_2 + 4KOH = 2KCl + K_2CO_3 + 2H_2O\,;$$

e quindi quella d'anidride rimasta:

$$2SO_3 + CCl_4 = S_2O_5Cl_2 + COCl_2.$$

Tale quantità risultò di gr. 41 e venne assunta come quantità iniziale della sostanza di partenza.

A questo modo indicando con t i tempi, con x la quantità d'anidride trasformatasi nel tempo t, con A la quantità d'anidride iniziale e con 10^4K_1, 10^4K_2 rispettivamente i valori 10.000 volte maggiori delle

costanti di velocità del primo e del secondo ordine calcolate con le note espressioni [24]:

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x), \qquad \frac{dx}{dt} = K(A - x)^2;$$

che integrate danno:

$$K = \frac{1}{t} \text{ log. nat. } \frac{A}{A - x} \qquad K = K_1 A = \frac{1}{t} \frac{x}{A - x}$$

si sono avuti i risultati raccolti nel seguente specchietto, corrispondenti alla temperatura di 70°:

t	x	A—x	$10^4 K_1$	$10^4 K_2$
0	0	41	—	—
20	0,7329	40,2611	1,717	9,101
40	0,9512	40,0488	1.117	5,937
70	1,2318	38,7682	1,508	4,539

Come si vede, i valori di K corrispondenti alla reazione monomolecolare si mantengono molto approssimativamente costanti; mentre quelli corrispondenti alla reazione bimolecolare differiscono grandemente l'uno dall'altro.

Non è consigliabile continuare a seguire ulteriormente la reazione, perchè a quella temperatura lo sviluppo di fosgene diventa così lento che per ottenere un abbassamento apprezzabile nel titolo della soluzione è necessario aspettare circa un'ora, e gl'inevitabili errori sperimentali vanno tutti a danno del valore della costante. Non conviene diluire il miscuglio con troppo CCl_4, perchè l'eliminazione di $COCl_2$ diventa troppo lenta.

CONCLUSIONI.

In questo lavoro abbiamo dimostrato quanto segue:

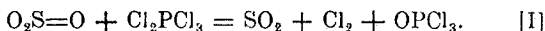
1) Che per azione di catalizzatori si può far ritardare anche di molto la polimerizzazione dell'anidride monosolforica.

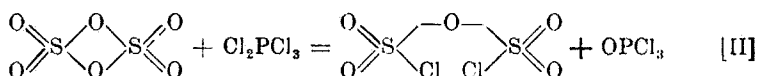
[24] *G. Oddo*, Trattato citato, p. 492.

2) Che l'anidride monosolforica non addiziona il cloruro di solforite o l'acido elorosolfonico, nè in alcun modo reagisce con essi a pressione ordinaria.

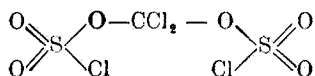
3) Che le due anidridi la mono- e la disolforica presentano rispetto ai cloruranti il seguente comportamento chimico diverso:

a) Con pentacloruro di fosforo l'an. monosolforica dà sviluppo di SO_2 e Cl_2, corrispondentemente all'equazione:

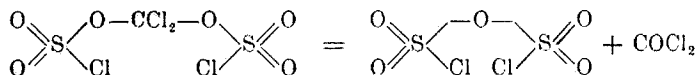
$$O_2S{=}O + Cl_2PCl_3 = SO_2 + Cl_2 + OPCl_3. \qquad [I]$$

Si forma assieme una certa quantità di $S_2O_5Cl_2$, per reazlone secondaria che pare di addizione come in *c*; invece con l'anidride disolforica non avviene affatto sviluppo di SO_2 e Cl_2 e si forma esclusivamente $S_2O_5Cl_2$, che ne dimostra la costituzione, conformemente all'equazione di reazione:

$$\begin{matrix}O & & O & & O\\ & \!\!\gg S\!\!\left\langle\right. & & \left.\right\rangle S \ll & \\ O & & O & & O\end{matrix} + Cl_2PCl_3 = \begin{matrix}O & & —O— & & O\\ & \!\!\gg S\!\!\left\langle\right. & & \left.\right\rangle S \ll & \\ O & & Cl \quad Cl & & O\end{matrix} + OPCl_3 \qquad [II]$$

b) Con protocloruro di zolfo e le due anidride tutto procede analogamente a quanto abbiamo detto per PCl_5, dando uguale conferma delle loro diverse formole di costituzione.

c) In tetraclorometane l'anidride monosolforica si scioglie immediatamente, con assorbimento di calore, invece la disolforica molto lentamente (cica 20 giorni) a temp. ord., evidentemente dissociandosi; difatti le due soluzioni riscaldate danno ugualmente $COCl_2$ e $S_2O_5Cl_2$. Pare che ciò avvenga attraverso la formazione del prodotto d'addizione:

$$\begin{matrix}O & & O—CCl_2 — O & & O\\ & \!\!\gg S\!\!\left\langle\right. & & \left.\right\rangle S \ll & \\ O & & Cl \qquad\qquad Cl & & O\end{matrix}$$

che non siamo riusciti ad isolare, ma della cui esistenza abbiamo raccolti buoni indizi con lo studio del comportamento chimico di tale miscuglio e in quello della velocità di sviluppo da esso di $COCl_2$ alla temperatura di 70°, che corrispose all'equazione monomolecolare di dissociazione:

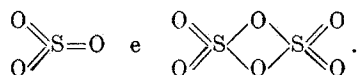
$$\begin{matrix}O & & O—CCl_2—O & & O\\ & \!\!\gg S\!\!\left\langle\right. & & \left.\right\rangle S \ll & \\ O & & Cl \qquad\quad Cl & & O\end{matrix} = \begin{matrix}O & & —O— & & O\\ & \!\!\gg S\!\!\left\langle\right. & & \left.\right\rangle S \ll & \\ O & & Cl \quad Cl & & O\end{matrix} + COCl_2$$

Palermo, — Istituto di Chimica generale dell'Università. Luglio 1926.

ODDO Giuseppe. — Sulle anidridi solforiche e sugli solforici. — Nota VII.

Attendendo di poter coordinare in unica pubblicazione tutte le ricerche da me eseguite da solo o in collaborazione con varii miei Discepoli in poco più d'un quarto di secolo intorno alle anidridi solforiche ed agli acidi solforici, credo utile, per la migliore comprensione dell'argomento, elencare fin da ora le varie mie memorie e i risultati più importanti conseguiti in ciascuna di esse.

I. — Sulle anidridi solforiche.

Nella *Nota* I ([1]), dimostrai il comportamento diverso dell'anidride liquida a temperatura ordinaria, o α, da quella comune bianca fibrosa, o β, sia crioscopicamente in soluzione nell'ossicloruro di fosforo, che nelle proprietà chimiche, e ne dedussi rispettivamente le formole:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S=O \quad \text{e} \quad \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}.$$

Rilevai fin da allora che l'invecchiamento modifica la natura dell'anidride fibrosa dal fatto che in soluzione in $POCl_3$ ne ottenni peso molecolare più elevato che con campioni preparati da recente.

Nella *Nota* II, con la quale incomincia la serie delle nuove pubblicazioni contenute in questo volume, descrivo la scoperta da me fatta dell'anidride solforica ialina o colloidale, ne trovo crioscopicamente in ossicloruro di fosforo il peso molecolare molto elevato (circa 5 volte SO_3) e ne dimostro la presenza nell'anidride fibrosa vecchia del commercio, donde il diverso comportamento crioscopico osservato nella Nota I tra l'anidride fibrosa vecchia e quella preparata da recente. Confermo inoltre con nuove esperienze (collaboratore A. Casalino) la differenza nel comportamento crioscopico in ossicloruro di fosforo, constatata nella Nota I, tra le anidridi α e β, anche se questa è preparata da recente.

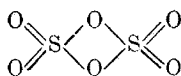
Nella *Nota* III, in collaborazione con A. Casalino, abbiamo dimostrato che l'anidride solforica α o β costituisce con l'ossicloruro di fosforo uno dei migliori esempi di formazione di miscele isomorfe in

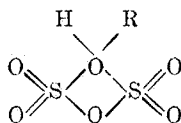
([1]) Questa Gazzetta, 31, II, 158 (1901); Rend. Acc. Lincei, L, 5, X, 207 (1901) e Bull. Soc. chim. de France, 25, 897 (1901).

tutte le proporzioni e molto stabili. Distillando tali miscele a pressione ordinaria abbiamo isolato costantemente un prodotto definito p. e. 111,5-111°,9 a mm. 753 di Hg e p. c. (corretto) -16°,62, della composizione $SO_3.2POCl_3$, al quale, per brevità nell'uso che ne abbiamo fatto in seguito, abbiamo dato il nome di *fosfolo*. Con l'analisi termica del sistema m SO_3.n $POCl_3$ abbiamo dimostrato che esso si forma anche a temperatura ordinaria ed è l'unico composto fornito da questo sistema.

Nella *Nota* IV, in collaborazione con A. Casalino, determinammo anzitutto la costante crioscopica del fosfolo; mostrammo poi che in questo solvente mentre l'anidride α continua a dare soluzioni solide, quella β, se non subisce dissociazione, dà valori per il peso molecolare che si aggirano intorno a quello teorico $S_2O_6 = 160$.

Impiegando come solvente l'ac. solforico assoluto ottenemmo per l'anidride α la media di determinazioni concordanti 79,8 ($SO_3 = 80$); e invece per quella β la media 88 corrispondente a 55 % di 160 peso molecolare di S_2O_6 — percentuale di molecola fornita normalmente dall sostanze che in soluzione in quel solvente dànno sali di ossonio; dimostrando così esatta non solo la grandezza molecolare S_2O_6 di quell'anidride, ma anche la sua costituzione:

O   O   O
 ⟩S⟨ ⟩S⟨
O   O   O

di solfato di solforile, capace di dare il sale di ossonio:

H   R
 \ /
O   O   O
 ⟩S⟨ ⟩S⟨
O   O   O

in cui R indica il radicale dell'ac. solforico. Pertanto nella difficoltà gravissima di trovare solventi per le due anidridi solforiche, che nessuno era riuscito a superare finora, mentre nel fosfolo ce ne siamo procurato uno in un prodotto da noi scoperto, nelle ricerche sull'acido solforico assoluto eseguite da me e vari collaboratori e nell' interpretazione generale che ho potuto dare sul suo comportamento come solvente salificante, che verrà accennato appresso, abbiamo potuto trovare il mezzo migliore per definire l'annosa questione sull'anidride solforica fibrosa, e nello stesso tempo una delle più belle e inattese applicazioni di quelle ricerche.

Nella *Nota* V, pure in collaborazione con A. Casalino, abbiamo dimostrato che l'anidride monosolforica allo stato di vapore saturo a 25° presenta le molecole alquanto associate, risultando il suo peso moleco-

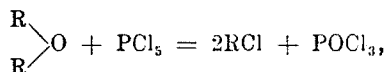
lare 82,68 (media di tre determinazioni concordanti) invece di $80 = SO_3$;
e che nelle stesse condizioni l'anidride disolforica dà il peso molecolare 83,77 (media di due determinazioni concordanti), valore che indica come essa si trovi in massima parte dissociata in monosolforica col grado d'associazione labile suddetto, ma contiene tuttavia pure un piccolo numero di molecole dimere, in equilibrio con le monomere e quelle associate. Aggiungerò qui, a complemento di quanto ivi fu detto, che lasciando per le molecole dimere, date dall'anidride disolforica, la formola $O_2S\langle{}^{O}_{O}\rangle SO_2$, il primo stadio di aggregazione labile viene a rappresentare strutturisticamente l'unione analoga di due molecole per semivalenza $O_2S\langle{}^{O}_{O}\rangle SO_2$, del tutto conformemente alla nuova nozione sulla divisibilità della valenza da me introdotta ([2]) e alla teoria elettronica di essa.

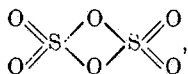
Nella *Nota* VI, in collaborazione con A. Sconzo, abbiamo voluto confermare per via chimica quanto è stato dimostrato sopra con procedimenti fisici sulla costituzione delle due anidridi.

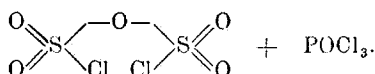
Partendo dal concetto che tra l'an. monosolforica e quella disolforica esiste strutturisticamente nelle formole che ne ho dato la medesima relazione che tra le aldeidi e i loro polimeri, abbiamo voluto ricercare anzitutto se, come per le aldeidi, esistono dei catalizzatori capaci d'impedire la polimerizzazione dell'an. monosolforica. In questi tentativi risultati di notevole interesse siamo riusciti ad ottenere con piccole quantità di zolfo, tellurio, tetraclorometano, ossicloruro di fosforo: con quest'ultimo, p. es., la polimerizzazione, ordinariamente quasi istantanea se l'anidride non è assolutamente anidra, è stata ritardata di alcuni mesi, anche attraverso la stagione invernale. Abbiamo osservato inoltre che un'influenza notevole, ma in misura disuguale, esercitano i diversi catalizzatori nel dare pure origine all'anidride ialina o colloidale.

Dimostrato che SO_3, malgrado il suo grande potere additivo, che in alcuni casi supera anche quello delle aldeidi, non addiziona in alcun modo SO_2Cl_2 nè SO_3ClH, passammo allo studio dell'azione dei cloruranti sulle due anidridi. Come per azione di PCl_5 sulle aldeidi si ottiene il bicloroderivato, che le caratterizza ($R—CHO + PCl_5 = R—CHCl_2 + + POCl_3$), e invece con gli eteri, quali sono i polimeri, si ottengono i monocloroderivati:

([2]) Questa Gazzetta, **37**, I, 83 (1906) e **55**, I, 171 (1925) e Rend. Accad. Lincei, [5], 15, 438 e 500 (1906).

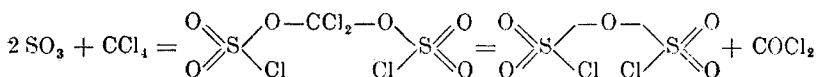
$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\!>\! O + PCl_5 = 2RCl + POCl_3,$$

per azione di PCl_5 su $O_2S{=}O$ avremmo dovuto ottenere $O_2SCl_2 +$ $+ POCl_3$; e per quella su

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!>\! S \!<\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!>\! S \!<\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix},$$

se l'azione si fosse limitata ad un solo dei due atomi d'ossigeno a tipo etereo, avremmo dovuto ottenere:

$$\begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!>\! S \!<\! \begin{matrix} -O- \\ Cl \quad Cl \end{matrix} \!\!>\! S \!<\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \quad + \quad POCl_3.$$

Le ricerche confermarono queste previsioni, con la sola differenza che nell'azione di PCl_5 su $O_2S{=}O$ invece di SO_2Cl_2 si forma il miscuglio dei due gas da cui risulta $SO_2 + Cl_2$, che ugualmente dimostra quella costituzione; mentre con S_2O_6 non si ottengono tracce di questo miscuglio gassoso, e si forma esclusivamente $S_2O_5Cl_2$ previsto.

Risultati analoghi ci fornirono le due anidridi con S_2Cl_2, con la sola differenza che Cl_2, formatosi nell'azione di SO_3, si combina con S_2Cl_2 dando SCl_2, che distilla, di uguale valore diagnostico per quella costituzione di SO_3.

Con CCl_4, diversamente che coi due cloruranti precedenti, la reazione non avviene a temp. ord. con nessuna delle due anidridi: la monosolforica si discioglie con assorbimento di calore, senza svilpppo di $COCl_2$, del quale però se ne sente l'azione irritante caratteristica sulle mucose; si sviluppa regolarmente a 70°. Il prodotto della reazione è $S_2O_5Cl_2$; ma la sua formazione, anzichè ad azione diretta, pare sia dovuta a formazione di un prodotto d'addizione che riscaldato si decompone secondo l'equazione:

$$2\,SO_3 + CCl_4 = \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!>\! S \!<\! \begin{matrix} O-CCl_2-O \\ Cl \qquad\quad Cl \end{matrix} \!\!>\! S \!<\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!>\! S \!<\! \begin{matrix} -O- \\ Cl \quad Cl \end{matrix} \!\!>\! S \!<\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + COCl_2$$

Noi non siamo riusciti ad isolare tale prodotto d'addizione di cui ne esistono alcuni analoghi in letteratura; tuttavia indizii molto fondati e quasi decisivi, sulla sua formazione abbiamo ricavato dal fatto che il miscuglio di $2SO_3 + CCl_4$ dopo circa 4 ore che è stato preparato perde la proprietà della SO_3 di carbonizzare istantaneamente la carta, pur non essendosi avuto sviluppo valutabile di $COCl_2$; e inoltre dallo studio quantitativo della velocità di eliminazione del fosgene, riscaldando a 70°, che ubbidisce a quella di una reazione monomolecolare.

Simili prodotti d'addizione con la SO_3 deve ritenersi che diano pure in parte PCl_5 e S_2Cl_2, per cui assieme alle reazioni sudette, caratteristiche per la costituzione delle SO_3, si ottiene una certa quantità di $S_2O_5Cl_2$, come prodotto secondario.

L'anidride disolforica a temp. ord. si scioglie molto lentamente in CCl_4, in circa 20 giorni, e la soluzione ottenuta si comporta in massima come quella della SO_3 in CCl_4, per cui è da ritenere che tale soluzione avvenga in seguito a dissociazione S_2O_6 in $2SO_3$ in tutto o in parte.

Pertanto per via esclusivamente chimica siamo riusciti a dimostrare le formole di costituzione delle due anidridi α e β che io aveva dato fin dalla mia prima Nota.

II. — Sugli acidi solforici,

Il titolo in plurale desterà sorpresa in molti, abituati a leggere e scrivere soltanto intorno ad un solo acido solforico. Le rieerche da me fatte, che ora verranno elencate, mostreranno che conviene incominciare a distinguere due acidi: il mono- e il disolforico, quantunque allo stato libero se ne conosca uno solo: il dimero; mentre allo stato di ester, p. es,, se ne conosce pure uno solo, il monomero.

Nella *Nota* I ([3]), in collaborazione con E. Scandola, abbiamo descritto un metodo nuovo per preparare facilmente l'acido solforico assoluto, aggiungendo a poco a poco all'acido solforico puro concentrato acido solforico contenente acido pirosolforico fino ad ottenere il massimo punto di congelamento. Di questo acido ne determinammo la costante crioscopica sciogliendovi ossicloruro di fosforo e cloruro di solforile e risultò in media 68,07; e ce ne avvalemmo subito per determinarvi il peso molecolare dell'acqua, che risultò iu media 11,59, corrispondente al 64,3 % di molecola; e della piridina e della chinolina che diedero in media pesi molecolari 85,76 per la prima ($C_5H_5N = 79$) e 114,9, la seconda ($C_9NH_7 = 129$) corrispondenti a circa la metà di quelli calcolati per i rispettivi solfati acidi $C_5H_5NH.HSO_4$ e $C_9H_7NH.SO_4$ ($177 : 2 = 88,5$ per la piridina e $227 : 2 = 113,5$ per la chinolina).

Questi valori venivano ad indicare un comportamento di queste basi del tutto diverso da quello dell'acqua, per la quale volendo ammettere analogamente la formazione di un solfato acido d'idronio $H_2OH \cdot HSO_4$ ionizzato si sarebbe dovuto ricavare:

$$\frac{18 + 98}{2} = \frac{116}{2} = 58,$$

invece di 11,59 ottenuto.

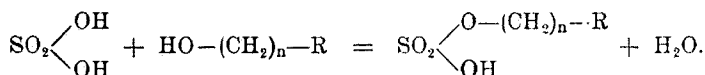
([3]) Questa Gazzetta, 38, I, 603 (1908); Zeits. phys. Chem., 62, 243 (1908).

Nella *Nota* II ([4]), pure in collaborazione con E. Scandola, limitandomi qui a riferire soltanto i fatti sperimentali da noi ottenuti e tralasciando ogni parte polemica, ripetemmo in campioni diversi di piridina pura, resi sempre assolutamente anidri, le determinazioni di peso molecolare in ac. solforico assoluto ed ottenemmo come media di tutte le determinazioni 89,4; e per la chinolina 110,6 confermando che risultano circa la metà del peso molecolare dei corrispondenti solfati acidi. Percentuali analoghe, cioè intorno al 50 °/₀ di molecola calcolata sempre come solfato acido, ottenemmo determinandovi il peso molecolare delle seguenti altre basi organiche: tripropilammina, α-picolina, piperidina, anilina, o-toluidina, p-nitroanilina, tribromoanilina, acridina; un po' più elevate con l'isobutiramide (media 51,7) e con la benzamide (media 51,2), e ancora più elevati coi solfati di ammonio (media 52,7), di sodio (media 54,6), di potassio (media 55,5), sempre calcolati come solfato acido.

Per l'acqua in numerose nuove determinazioni (34) risultanti da 4 serie, sino alla concentrazione massima di 4,577 si ebbe la media del peso molecolare 10,6, confermando i valori precedentemente ottenuti.

Nella *Nota* III ([5]), ancora in collaborazione con E. Scandola, studiammo il comportamento crioscopico degli alcoli in soluzione nell'ac. solforico assoluto ed ottenemmo i seguenti risultati:

1. Gli *alcooli primari normali* si comportano tutti quasi uniformemente: dal metilico all'ottilico fornirono pesi molecolari compresi tra 36-38 °/₀ del teorico, donde ricavammo che *sciogliendo gli alcooli primari normali in acido solforico assoluto a freddo avviene subito esclusivamente e completamente la reazione*:

$$SO_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + HO-(CH_2)_n-R = SO_2\begin{cases}O-(CH_2)_n-R\\OH\end{cases} + H_2O.$$

Difatti gli acidi alchilsolforici in soluzione nell'acido solforico assoluto non sono dissociati, o soltanto di poco ([6]), e per l'acqua avevamo dimostrato che si ha la dissociazione in parti 1,7. Teoricamente dunque per gli alcooli si doveva ricavare $\frac{100}{2,7} = 37,0$ °/₀ del peso molecolare teorico, e noi avevamo ottenuto 36-38 °/₀.

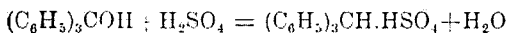
2. Gli *alcooli primari ramificati* si comportano in modo diverso rispetto ai normali e fra loro: l' isoamilico $(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2OH$ dà

([4]) **Questa Gazzetta, 39, I,** 569 (1909); Zeits. phys. Chem., 138 (1909). ([5]) Questa **Gazzetta, 39, II,** 569 (1909). ([6]) Zeits. phys. Ch., 65. 56 (1908).

36-38 % di molecola, l'amilico attivo $\overset{CH_3}{\underset{CH}{>}}CH.CH_2OH$ dà 44–46 %, l'isobutilico dà 42–44 %. Ciò è dovuto alla facilità minore o maggiore con cui tendono ad eliminare acqua per dare l' idrocarburo non saturo, secondo la vicinanza della ramificazione al gruppo alcoolico, la natura di essa e la presenza vicino al carbinolo di un CH_2 o di un CH tutto conformemente a quanto io avevo trovato nello studio della loro eterificazione per mezzo dei sali inorganici (7).

3. Gli *alcooli secondari* hanno mostrato pure comportamento diverso tra loro per le medesime ragioni, con valori che variano da 37-39 % di molecola con l'alcool isopropilico, a 47-49 % col butilico, a 42-44 % con l'ottilico $CH_3(CH_2)_6.CHOH.CH_3$.

4. Degli *alcooli terziari* il trimetilcarbinolo $(CH_3)_3COH$ e il dimetiletilcarbinol $(CH_3)_2COH-C_2H_5$ hanno dato 48-50 % di molecola, in relazione con la pronta formazione dell' idrocarburo non saturo; invece il trifenilcarbinolo diede 25-27 % del peso molecolare teorico, ed in soluzione solforica rimase del tutto inalterato anche dopo parecchi giorni. Ciò spiegammo ammettendo che il trifenilcarbinolo in soluzione solforica dia il sale acido, non di ossonio, ma del trifenilcarbonio:

$$(C_6H_5)_3COH + H_2SO_4 = (C_6H_5)_3CH.HSO_4 + H_2O$$

Il peso molecolare teorico in tal caso avrebbe dovuto risultare $\frac{100}{2 + 1{,}7} = 27{,}27$, che è appunto il valore da noi ottenuto sperimentalmente.

Pertanto l'acido solforico assoluto come solvente crioscopico con queste nostre ricerche è venuto ad acquistare valore diagnostico per definire:

1. Se un alcool primario sia normale o ramificato, ed in quest'ultimo caso se in posizione più o meno lontana rispetto al carbinolo.

2 Se gli alcool terziari appartengono alla serie grassa o a quella aromatica del trifenilcarbinolo.

Fornisce inoltre pregevoli indizii sulla struttura degli alcooli secondari.

Nella *Nota* IV (8), pure in collaborazione con E. Scandola, descriviamo che, eccettuati gli alcooli metilico ed etilico, le cui soluzioni in acido solforico assoluto si conservano a lungo incolore, quelle degli altri

(7) Questa Gazzetta, 31, I, 265 (1901); Memorie Acc. Lincei. 298 (1901). (8) Questa Gazzetta, 39, II, 44 (1909).

alcooli a poco a poco, e più o meno rapidamente secondo la loro costituzione, si vanno colorando dal giallo al rosso, al bruno, dando prima prodotti non saturi ed infine un miscuglio d' idrocarburi saturi della formola generale C_nH_{2n+2}, simile cioè ai petroli di Pensilvania. Con l'alcool isobutilico puro, impiegandone cc. 300 disciolti in kg. 3 d'acido solforico assoluto, agitando spesso, dopo due giorni si separò alla superficie un olio, circa cc. 185, che purificato distillò a press. ord. gradatamente da 50 sino a 250°, e lasciò un residuo denso. Le numerose frazioni successive che se ne raccolsero presentarono tutte la composizione suddetta di miscele d' idrocarburi saturi e ne avevano il comportamento.

L'azione riducente che si svolge in seno alla miscela dell'acido solforico e dell'alcool è talvolta così energica che in capo a qualche giorno appaiono nel liquido solforico oscuro cristalli lucenti e variopinti di zolfo.

Nella *Nota* V ([9]), sempre in collaborazione con E. Scandola, passammo allo studio degli eteri e degli ester e trovammo che, a differenza degli alcooli e dell'acqua, dànno in soluzione solforica sali di ossonio i quali vengono ionizzati dall'acido solforico, con percentuali di molecole che per l'etere etilico è risultata 53,9, media di 7 determ. in due serie; per il propilico 51,3, media di 9 determ. in due serie; per gli omologhi superiori butilico ed eptilico normale e isoamilico risultarono percentuali di molecole un po' inferiori, perchè l'acido li va sempre più facilmente decomponendo; col dimetilpirone si ebbe 51,9 medie di tre determ. concordanti. Similmente degli ester, con l'acetato d'etile si ottenne 52,0 media di 6 determ. concordanti in due serie; col monocloroacetato d'etile 55,6 (8 determ. concordanti in due serie); mentre valori un po' inferiori al 50 % risultarono col formiato d' isoamile, l'acetato d'isoamile e l' isobutirrato d'isoamile, perchè l'acido incominciò presto a decomporli. Tale decomposizione avviene rapidamente con gli ester inorganici quali il nitrato etilico, che diede la percentuale di molecola 20,6 (5 determ. in due serie); il nitrato isoamilico che diede 22,9 (5 determ. in due serie); il nitrato d' isoamile 23,0 (6 determ. in due serie); il nitrato butilico secondario 25 (5 determ. in due serie); e risultati variabili con la concentrazione e col tempo tra 97 e 85 % si ebbero col solfato dimetilico.

Ripetemmo allora pure le determinazioni coi solfati d'ammonio, litio, sodio, potassio, con risultati identici a quelli precedentemente ottenuti.

([9]) **Questa Gazzetta, 40**, II, 163 (1910).

In una *Nota speciale*, in collaborazione con G. Anelli ([10]) determinammo il peso molecolare degli acidi solforico e nitrico. Per l'acido solforico col metodo della densità di vapore a bagno di vapori di antracene (p. e. 351°) o di trifenilmetano (p. e. 358°) ottenemmo:

$$M = 101,9 \text{ e } 100,9 : \text{per } H_2SO_4 \text{ si calcola } 98.$$

Poichè a quella temperatura parte delle molecole sono dissociate in SO_3 e H_2O, questi risultati servivano a dimostrare che a 10-20° al disopra del punto d'ebollizione i vapori dell'ac. solforico risultano costituiti da un miscuglio di molecole $(H_2SO_4)_2$, H_2SO_4, SO_3 e H_2O in equilibrio tra loro ed in rapporto non definibile, dato che ogni molecola dimera $(H_2SO_4)_2$ ne compensa una dissociata in SO_3 e H_2O per lasciare inalterato il valore normale 98.

Crioscopicamente in nitrobenzolo ottenemmo $M = 196$, media di 8 determinazioni in due serie abbastanza concordanti; in ac. monocloroacetico 164,5 e 182; in ac. formico 180,5 e 175,2, pigliando per questi due solventi le prime concentrazioni, perchè col tempo reagiscono con quell'acido.

Parallelamente con l'ac. nitrico assoluto in nitrobenzolo ottenemmo 70,5, media di 6 determ. concordanti in due serie (valore confermato in bromuro d'etilene, che per l'ac. solforico non si potè usare); in ac. monocloroacetico si ebbe 71,5 (valore pure confermato in ac. acetico col quale si ebbe 69,6, che con ac. solforice non si potè nemmeno usare.

Pertanto poichè per $(H_2SO_4)_2$ si calcola $M = 196$ e per HNO_3 $M = 73,6$ rimase dimostrato che il primo ha molecola dimera, ed il secondo molecola semplice. Corrispondentemente facemmo osservare che si hanno i seguenti punti di ebollizione:

$$SO_3 = 46°,2\,;\quad SO_2Cl_2 = 69°,1\,;\quad (H_2SO_4)_2 = 338°\,;$$
$$N_2O_5 = 47°\,;\quad O_2NCl = 5°\,;\quad HNO_3 = 86°\,;$$

cioè vi è un grande distacco nei punti d'ebollizione delle anidridi SO_3 e SO_2Cl_2, composti monomeri, rispetto a $(H_2SO_4)_2$, composto dimero, che non si riscontra tra l'ac. nitrico e le due sue corrispondenti anidridi, tutti composti monomeri.

([10]) Questa Gazzetta, 41, I, 552 (1911). Il Dott. E. Scandola era entrato nell'insegnamento.

La dimostrazione che l'acido solforico ha la molecola dimera mi fornì la spiegazione del suo comportamento come solvente crioscopico con le sostanze le quali dànno con esso dei sali, come tra poco vedremo.

Nella *Nota* VI, in collaborazione con A. Casalino [11], continuando le determinazioni con l'ac solforico assoluto come solvente, abbiamo studiato il comportamento degli acidi carbossilici, usando inoltre il solvente preparato all'apice di congelamento ovvero a 0,2 sotto l'apice per corregerne la piccola dissociazione in SO_3 e H_2O, riscontrata nei lavori precedenti, con la quale, tra le altre cose, aveva potuto interpretare il fatto che l'acido solforico assoluto, pure essendo fortemente ionizzante, conduce bene l'elettricità.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

a) Conformemente a quanto aveva previsto nelle ricerche precedenti, osservammo che quella piccola quantità di acqua modifica in alcuni casi alquanto sensibilmente i risultati crioscopici.

b) Con i primi tre termini degli acidi monocarbossilici saturi, ottenemmo percentuali di molecole alquanto elevate, che accennano a peculiarità costituzionali di quelle molecole sfuggite finora con altri mezzi d'indagine. Il valore 54-56 % di molecola, che caratterizza i sali di ossonio, si ebbe con l'ac. n-butirrico, nel quale il carbossile presenta perciò esattamente e completamente la struttura mesoidrica $R{-}C\langle{}^{O}_{O}\rangle H$ che ne fa paragonare il comportamento, come la struttura, agli eteri nel dare sali di ossonio.

Le ricerche eseguite con i tre acidi cloroacetici diedero percentuali di molecole tanto più elevate quanto maggiore è il numero di atomi di cloro introdotti. Ciò dimostra l'azione perturbatrice dell'alogeno vicino sul nucleo mesoidrico, crescente col numero di atomi di esso per cui viene a diminuire la possibilità di dare sali di ossonio, sino ad arrivare all'acido tricloroacetico che dà 100 % di molecola e per il quale quindi la struttura si può scrivere $CCl_3{-}C\langle{}^{O}_{OH}$.

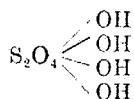
Tutti questi fatti sono in pieno accordo con quanto io misi in evidenza fin dal 1906 nel mio lavoro sulla mesoidria [12], pigliando in esame il comportamento degli acidi rispetto alla conducibilità elettrica. Ed altrettanto abbiamo trovato che si ripete con gli acidi semplici o sostituiti nelle

[11] Questa Gazzetta, 47, II, 200 (1917). Il Dott. G. Anelli aveva trovato collocamento nelle industrie. [12] Loc. cit.

varie posizioni della serie aromatica, e negli acidi bicarbossilici, coi quali la percentuale di molecola ottenuta diventa caratteristica per ciascun termine, sempre in esatta relazione con le deduzioni da me fatte sulla mesoidria dalla loro conducibilità elettrica.

I dati che si ottengono sono di tale precisione che può bastare una semplice determinazione di peso molecolare in ac. solforico per definire facilmente con l'aiuto delle tavole che abbiamo dato a quale distanza si trovino i due carbossili e se l'acido in esame sia a catena continua o ramificata.

In questa memoria inoltre abbiamo potuto dare la spiegazione perchè l'ac. solforico con le sostanze con le quali dà sali di ossonio (oltre che, con i sali metallici) fornisce il 54-56 °/₀ di molecola, come più volte ho detto. Difatti dimostrato ormai che l'ac. solforico ha la molecola doppia, scrivendo questa nel seguente modo:

$$S_2O_4 \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

risulta evidente che puó dare sali mono-, bi-, tri- e tetrasostituiti. Coi mono-, o sali triacidi, si ha il 50 °/₀ di molecola, poichè ogni molecola dà due ioni; coi bi-, o sali biacidi, il 66,6 °/₀ di molecola, poichè due molecole di sostanza disciolta dànno tre ioni (200 : 3 = 66,66). Da ciò risulta pure evidente che nella soluzione di quelle sostanze capaci di dare sali senza alterarsi si forma un miscuglio di sale mono- e bisostituito in misura diversa dell'uno più che dell'altro e viceversa, secondo indica la grandezza della percentuale di molecola ottenuta.

Nella *Nota* VII, pure in collaborazione con A. Casalino, abbiamo studiato il comportamento delle aldeidi, degli acetoni e delle anidridi, ottenendo per l'aldeide acetica in tre determinazioni la media di 58,8 °/₀ di molecola, con la benzoica la media 54,9 (tre determinazioni), valore uguale con l'acetofenone, e quasi uguale con l'etilfenilchetone, il benzofenone, il mentone, il fluorenone, conformemente alla loro costituzione mesoidrica:

$$\begin{matrix} R-CH \cdots H \\ H-C \overset{\cdots}{=} O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R-CH \quad H \\ | \qquad\quad \vdots \\ R_1-C \overset{\cdots}{=} O \end{matrix}$$

che ne permette la formazione dei sali di ossonio nell'ossigeno a struttura quasi eterea. Altrettanto avviene coi lattoni: valerolattone, ftalide, cumarina.

Risultati poco soddisfacenti ottenemmo invece con le anidridi, con percentuale di molecola molto inferiore al 50 % per l'anidride acetica, superiori, molto elevate e poco concordanti tra loro con l'anidride succinica e la ftalica, la prima perchè evidentemente viene decomposta dall'acido, e le altre due perchè difficilmente ne danno il sale di ossonio. Abbiamo visto invece (Nota IV) che l'anidride disolforica dà appunto in ac. solforico assoluto il 55 % di molecola, cioè anch'essa fornisce il sale d'ossonio, che le molecole similari del solvente rendono stabile.

Nella *Nota* VIII, pure in collaborazione con A. Casalino, abbiamo voluto ripetere ancora la determinazione della costante crioscopica dell'ac. solforico col massimo di congelamento, sciogliendovi trinitrobenzolo, trinitrotoluolo, acido picrico, acido tricloroacetico, ossicloruro di fosforo, ed abbiamo ottenuto in risultati concordanti il valore medio 68,9 che, come si vede, si discosta poco (soltanto di 0,83) da quella ottenuto nella Nota prima.

Dato il maggior numero di queste ultime determinazioni si può assumere come costante crioscopica dell'ac. solforico assoluto, in cifra rotonda, il valore K = 69, che sposta di poco in più i calcoli fatti con la costante K = 68,07, e non modifica sensibilmente nessuna delle conclusioni ricavate dalle numerose osservazioni fatte (fattore di correzione 1,0122).

— A tutto questo lavoro sperimentale va aggiunta tutta la parte tecnica con la descrizione di nuovi apparecchi per lavorare con sostanze così alterabili e di difficile maneggio quali sono le anidridi solforiche e l'ac.solforico assoluto; e con essi la descrizione d'un nuovo tubo e processo crioscopico ([13]) che ci ha permesso di lavorare a riparo d'ogni traccia d'umidità e di ogni causa di errore, apparecchio entrato oramai nella crioscopia comune pei vantaggi e la maggiore garanzia di esattezza che presenta rispetto a quello ben noto di Beckmann.

— In un campo tanto difficile quanto importante, con sostanze che alle difficoltà sudette della tecnica sperimentale aggiungono una grande facilità e rapidità di trasformarsi veramente camaleontica, per le anidridi trasformandosi la monosolforica nella disolforica e nella colloidale conosciuta soltanto ora e viceversa, e per l'ac. solforico modificando il suo comportamento crioscopico anche per la presenza di piccole quantità di umidità, le polemiche per discrepanze di risultati erano inevitabili; e se esse son venute e qualcuna aspra, con tenacia e con la doverosa non minore asprezza le ho ribattute, mostrando sempre, anche ripetendole, la validità di tutte le nostre determinazioni sperimentali, faticosamente ma sempre scrupolosamente eseguite, e la giustezza di tutte le nostre de-

([13]) Questa Gazzetta, **47**, II, 188 (1917).

duzioni d'indole generale, dal numero e dalla costituzione delle anidridi solforiche alla dimostrazione della molecola doppia dell'acido solforico e al suo conseguente comportamento crioscopico, a tutti i risultati in pieno accordo con i postulati della mesoidria e con le conoscenze sulla conducibilità elettrica.

A completare tutto questo ciclo di ricerche, occorrerebbe determinare il peso molecolare delle due anidridi α e β sotto pressione più elevata dell'atmosferica e tentare se fosse possibile ottenere il vero acido monosolforico H_2SO_4, del quale si conoscono la vera anidride SO_3 e la vera cloroanidride SO_2Cl_2 e, come abbiamo detto a principio, i veri ester.

In quanto alla prima questione per la nota equazione d'equilibrio $\frac{[SO_3]^2}{S_2O_6} = K$ mentre la rarefazione favorisce la dissociazione dell'anidride disolforica in monosolforica, la pressione superiore a quella atmosferica deve farla diminuire. Perciò si può prevedere che a una data pressione elevata, l'anidride disolforica non debba più sensibilmente dissociarsi.

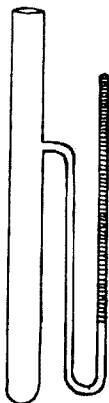
La impossibilità di usare nelle ricerche con anidride solforica apparecchi a rubinetto, dimostrata nella Nota VI sulle anidridi, mi fece

pensare di impiegare l'apparecchio della fig. 1, mettendo dentro il tubo un peso noto di S_2O_6 e riscaldando l'apparecchio alla temperatura sufficiente sino a sparizione dell'ultima traccia di anidride solida in vapore. Avremmo così pure conosciuto il volume del vapore fornito e la pressione, cioè i quattro dati sperimentali necessarii per ricavare il peso molecolare [14]. Le esperienze eseguite in collaborazione con A. Sconzo, hanno dimostrato che, per quanto sottile si possa costruire il tubo del manometro, l'anidride s'infiltra nella colonna di mercurio.

Fig. 1.

Ancora di più difficile soluzione, per quanto interessante, si presenta la seconda questione. Noi difatti non conosciamo l'acido monosolforico puro nemmeno sotto la forma di vapore, perchè, come ho dimostrato nella memoria con G. Anelli, anche poco al disopra del suo punto d'ebollizione a pressione ordinaria risulta da un miscuglio di molecole dimere $(H_2SO_4)_2$, molecole semplici H_2SO_4 e dai prodotti di dissociazione SO_3 e H_2O. Non è pertanto da meravigliarsi che quando, come io ho tentato, si raffreddano bruscamente quei vapori con aria liquida, si riottiene l'acido ordinario o disolforico. Non tralascerò tuttavia di ricorrere a tentativi di altra natura.

Palermo. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1926.

([14]) *G. Oddo*, Trattato di Chimica inorganica l. c. Nota VI.

PONZIO O. — Ricerche sulle diossime. - (XLI).

Azione dell' idrossilamina sul fenilgliossilato di etile. — Secondo Gastaldi [1], facendo agire l' idrossilamina sul fenilgliossilato di etile $C_6H_5.CO\,CO_2C_2H_5$ in presenza di etilato sodico, si ottiene un sale sodico il quale, aggiunto a quello che si separa dalle acque madri per trattamento con etere, e trasformato in sale ramico, fornisce, per decomposizione con acido solforico, la cosidetta *forma α dell'ossima dell'acido benzoilformidrossamico,* fusibile a 174°. D'altra parte, facendo agire, nelle identiche condizioni, l' idrossilamina sul fenilossiminoacetato di etile $C_6H_5.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ io ho ottenuto, col metodo generale di preparazione delle idrossigliossime R.C(:NOH).C(:NOH).OH da me stabilito [2], il sale sodico $C_8H_7O_3N_2Na.C_8H_8O_3N_2.2H_2O$ e da questo, per decomposizione con acido solforico, la fenilidrossigliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$ fusibile a 191°.

Parendomi assurdo che con due reazioni così analoghe si potesse arrivare a risultati tanto discordanti, ho ripetuto l'esperienza del suddetto Autore e, come era facilmente prevedibile per chiunque abbia un po' di pratica dell'ossimazione, ho riconosciuto che la sostanza fusibile a 174° non è altro che fenilidrossigliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$ p. f. 191°, impura. Alla medesima conclusione sono giunto con l'esame del prodotto diretto della reazione: infatti cristallizzando dall'acqua il sale che risulta dal fenilgliossilato di etile per azione dell' idrossilamina e dell'etilato sodico, ho ottenuto prismetti bianchi, omogenei, i quali all'analisi fornirono i seguenti numeri:

trov. %: Na 5,54; N 13,20; H_2O 8,58.

per $C_{16}H_{15}O_6N_4Na.2H_2O$ calc. : 5,40; 13,39; 8,68.

I cristalli riscaldati esplodono verso 204°, sono insolubili nell'alcool, poco solubili a caldo e pochissimo a freddo nell'acqua con reazione basica, ed hanno tutte le proprietà del biidrato del sale sodico della fenilidrossigliossima $C_8H_7O_3N_2Na.C_8H_8O_3N_2.2H_2O$ da me descritto nella Nota XXXV [3]. Per trattamento con acido solforico diluito essi forniscono la fenilidrossigliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$ la quale,

[1] Questa Gazzetta, **54**, 588 (1924). [2] Nota XXVI, questa Gazzetta, **55**, 453 (1925); XXX, **56**, 256 (1926) e XXXIII, **56**, 705 (1926). [3] Questa Gazzetta, **54**, 320 (1924).

cristallizzata dall'etere o dall'alcool, si presenta in laminette bianche fusibili a 191°, ed è identica, in tutte le sue proprietà colla sostanza da me ottenuta per azione dell'acetato sodico sulla fenilclorogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ e dell'idrossilamina sull'acido benzoilformidrossamico $C_6H_5.CO.C(:NOH).OH$ e sul fenilossiminoacetato di etile $C_6H_5.C(:NOH).CO_2C_2H_5$ (Note XXIV e XXX, loc. cit.).

Addizionando alle acque madri del sale sodico acido acetico fino a debole reazione acida e poi acetato di nichel, ho isolato ancora un po' di fenilidrossigliossima sotto forma di [di-fenilidrossigliossimo] nicheloato di nichel $(C_{16}H_{12}O_6N_4Ni)Ni$. Eliminato questo, mediante filtrazione, ho aggiunto al liquido acetato ramico: precipitò in tal modo il sale ramico basico $C_6H_5.C(:NOH).COOCuOH$ dell'acido fenilossiminoacetico, il quale raccolto e trattato, ancora umido, con acido solforico diluito, si trasformò nel sale neutro celeste-azzurro $[C_6H_5.C(:NOH).COO]_2Cu.2H_2O$ che purificai sciogliendolo in idrossido di ammonio e riprecipitandolo con acido solforico [4]:

trov. %: Cu 14,39.
per $C_{16}H_{14}O_6N_2Cu.2H_2O$ calc. : 14,86.

Decomponendo infine questo sale con acido cloridrico, ottenni l'acido fenilossiminoacetico $C_6H_5.C(:NOH).COOH$ che cristallizzato dal toluene si presentò in aghi fusibili a 145°, conforme ai dati di Hantzsch [5]:

trov. %: N 8,39.
per $C_8H_7O_3N$ calc. : 8,48.

Resta così dimostrato che la sostanza ritenuta da Gastaldi (loc. cit.), come il sale della *forma α dell'ossima dell'acido benzoilformidrossamico* è una miscela costituita dai sali sodici della fenilidrossigliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$ p. f. 191° e dell'acido fenilossiminoacetico $C_6H_5.C(:NOH).COOH$ p. f. 145° [6]. Riscaldando la fenilidrossigliossima impura, p. f. 174°, ottenuta da detta miscela, con acetato di nichel in presenza di acido acetico diluito si separa dopo un certo tempo il [di-fenilidrossigliossimo] nicheloato di nichel $(C_{16}H_{12}O_6N_4Ni)Ni$ come gelo rosso-bruno irreversibile: questo semplicissimo fatto, comune a molti sali di nichel di diossime, e che serve molto bene a purificare le idrossigliossime, fu attribuito da Gastaldi all'isomerizzazione della cosidetta forma α dell'ossima dell'acido benzoilformidrossamico nella cosidetta forma β.

(4) I due sali ramici dell'acido fenilossiminoacetico sono già stati descritti da Wislicenus e Grützner, Ber., 42, 1936 (1909). (5) Ber., 24, 44 (1891). (6) Invece di avere tanta premura di darsi ragione, Gastaldi avrebbe fatto meglio, dopo la mia Nota XXIV (loc. cit.), a ripetere con pazienza e metodo le sue esperienze, evitando così di dover far dire da altri che si è sbagliato.

Considerata la facilità e l'ottimo rendimento coi quali si può ottenere il fenilgliossilato di etile dall' indaco [7], ho voluto esaminare se fosse conveniente la preparazione diretta della fenilidrossigliossima da detto estere impiegando la quantità di idrossilamina necessaria per la introduzione di due ossiminogruppi, ma ho riconosciuto che già nella semplice ossimazione una parte di esso viene idrolizzata in acido fenilossiminoacetico; per conseguenza non mi pare sia il caso di abbandonare il metodo dal fenilacetato di etile che ho descritto della Nota XXX (loc. cit.).

In aggiunta alle proprietà della fenilidrossigliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$ p. f. 191° esposte nelle Note XXIV, XXX (loc. cit.) e XXXI [8], dirò che trattandone la soluzione alcoolica con idrato di idrazina se ne ottiene il *sale di idrazina* $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH.N_2H_4$ il quale si separa in laminette bianche splendenti fusibili a 165° con viva decomposizione:

trov. %: N 26,27.

per $C_8H_8O_3N_2.N_2H_4$ calc. : 26,41.

Detto sale è discretamente solubile nell'acqua a caldo e poco a freddo; praticamente insolubile nell'alcool e nei comuni solventi organici, proprietà questa che permette di dimostrare facilmente come anche il prodotto fusibile a 177° ottenuto da Gastaldi [9] per azione dell'idrossilamina sull'acido benzoilformidrossamico, e da lui ritenuto come la forma α dell'ossima dell'acido benzoilformidrossamico, non sia altro che fenilidrossigliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$ p. f. 191° impura.

Azione dell'idrossilamina sull'acido p-metilbenzoilformidrossamico. — Secondo Gastaldi [10], trattando la soluzione acquosa dell'acido p-metilbenzoilformidrossamico $CH_3.C_6H_4.CO.C(:NOH).OH$ con cloridrato d'idrossilamina si ottiene con ottimo rendimento, pura e cristallizzata, la cosidetta *forma α dell'ossima dell'acido p-metilbenzoilformidrossamico* fusibile a 186°, la quale con acetato di nichel dà un precipitato giallastro solubile in acido acetico diluito [11] e riscaldata con acido acetico diluito in presenza di acetato di nichel dà un sale rosso scuro, che decomposto con acido solforico diluito fornisce la cosidetta forma β dell'ossima dell'acido p-metilbenzoilformidrossamico fusibile a 183°.

(7) *Posner* e *Aschermann*, Ber., **53**, 1925 (1920). (8) Questa Gazzetta, **56**, 490 (1926). (9) Questa Gazzetta, **54**, 224 (1924). (10) Questa Gazzetta, **54**, 591 (1924). (11) C'è un tale (questa Gazzetta, **56**, 567 (1926) che ora dice tutto il contrario; ma se la Chimica non è un gioco di prestigio, non si tratta più, evidentemente, della sostanza descritta da Gastaldi, il quale si vanta di essere molto accurato nell'eseguire le ricerche e scrupoloso nel riferirne.

D'altra parte trattando la p-tolilclorogliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).Cl$ con acetato sodico in presenza di acido acetico diluito, io ho ottenuto la p-tolilidrossigliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).OH$ fusibile a 186°, che dà con acetato di nichel un precipitato giallastro solubile in acido acetico diluito e che riscaldata con acetato di nichel in presenza di acido acetico diluito dà un precipitato rosso bruno, dal quale con acido solforico diluito ho riottenuto la sostanza primitiva fusibile a 186°, che dà ancora con acetato di nichel un precipitato giallastro. Per spiegare la discordanza dei risultati ho ripetuto l'esperienza di Gastaldi e, come era facile prevedere, ho riconosciuto che cristallizzando dall'etere la cosidetta forma β, p. f. 183°, il suo punto di fusione sale senz'altro a 186° ed allora essa fornisce con acetato di niehel un precipitato giallastro che diventa rosso bruno col riscaldamento.

Inoltre le quattro sostanze fusibili a 186° ed ottenute: *a*) per azione dell'idrossilamina sull'acido p-metilbenzoilformidrossamico; *b*) per riscaldamento della cosidetta forma α con acetato di nichel ed acido acetico; *c*) per azione dell'acetato sodico sulla p-tolilclorogliossima; *d*) per riscaldamento del composto così risultante con acetato di nichel e acido acetico; mi hanno fornito per trattamento con anidride acetica a freddo l'identico triacetilderivato $C_9H_7O_3N_2(COCH_3)_3$ il quale cristallizza dall'alcool in grossi prismi fusibili a 122-23° senza decomposizione:

trov. %: N 8,57.

per $C_{15}H_{16}O_6N_2$ calc. : 8,75.

Ora siccome la reazione colla quale io ho preparato la p-tolilidrossigliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).OH$ p. f. 186°, consiste semplicemente nella sostituzione del cloro coll'ossidrile, ed a differenza dell'ossimazione, che è una reazione la quale pare semplicissima soltanto a chi non conosce bene la letteratura degli ossiminocomposti ([12]), non può lasciare alcun dubbio sulla sua interpretazione, resta dimostrato:

1) che Gastaldi ha descritto due volte la medesima sostanza, cioè la p-tolilidrossigliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).OH$ p. f. 186°, prima sotto il nome di forma α e poi sotto il nome di forma β dell'ossima dell'acido p-metilbenzoilformidrossamico; 2) che egli (come già nel caso della fenilidrossigliossima) ha scambiato la trasformazione del sale giallo di nichel della p-tolilidrossigliossima in un gelo rossobruno irreversibile con una isomerizzazione della cosidetta forma α

([12]) Infatti Gastaldi (loc. cit), non ha saputo far bene l'ossimazione degli acidi benzoil- e p-metilbenzoilformidrossamico, e soltanto dopo le mie critiche (Nota XXI) si è accorto che essa dà origine a fenilidrossigliossima p. f. 191°, ed a p-tolilidrossigliossima p. f. 186°, le quali esistono in una sola forma.

dell'ossima dell'acido p-metilbenzoilformidrossamico nella cosidetta forma β.

LX. **3-idrossi-5-fenilazossima (3-idrossi-5-fenil-furo-a b₁-diazolo).** — Questa idrossiazossima, preparata nei modi che ho già indicato ([13]), dall'ossido del nitrile dell'acido ossiminofenilacetico C_6H_5.C(:NOH).CNO, dall'acido fenilmetazonico C_6H_5.C(:NOH).C(:NOOH).H e dalla fenilidrossigliossima C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH, fonde a 176° con parziale sublimazione rammollendo talora parecchi gradi più basso ([14]). Essa fu ritenuta da Gastaldi come fenilidrossifurazano ([15]), ma che le spetti la struttura da me assegnatale risulta dalle ragioni già esposte nella Nota XXXI (loc. cit.), ed è confermato dalle sintesi che riferirò nella Nota seguente, e dal suo comportamento verso l'acido nitrico e verso l'anilina.

Infatti, riscaldata leggermente con acido nitrico d = 1,40 si decompone con grande facilità in benzonitrile, ammoniaca ed anidride carbonica; e tutti sanno che il ciclo furazanico è resistentissimo agli acidi. Inoltre riscaldata per due ore con anilina a 200° in tubo chiuso fornisce difenilurea simmetrica $CO(NHC_6H_5)_2$ la quale, isolata per trattamento del prodotto della reazione con acido cloridrico diluito, e cristallizzata dall'alcool si presenta in aghi bianchi fusibili a 239° con sublimazione ([16]):

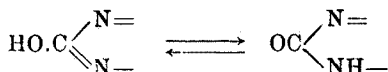
trov. %: N 13,04.

per $C_{13}H_{12}ON_2$ calc. : 13,20.

Le 3-idrossiazossime HO.(C_2N_2O).R da me scoperte ([17]) costituiscono

([13]) Nota XXXI, questa Gazzetta, **56**, 490 (1926). ([14]) Anche l'isomera 3-fenil-5-idrossiazossima C_6H_5.(C_2N_2O).OH, la quale fonde a 202° con parziale sublimazione, rammollisce di solito alcuni gradi più basso, probabilmente perchè la sublimazione precede la fusione completa. ([15]) Questa Gazzetta, **55**, 209 (1925). Detto Autore non ha dato (e non darà mai) alcuna prova di quanto asserisce, ed essendogli andato male il tentativo di precedermi nella preparazione di un composto del quale stavo occupandomi io, può unicamente vantarsi di essere stato il secondo ad ottenere per il primo il fenilidrossifurazano, il quale non esiste. Infatti già *Wieland* e *Semper* (Ann., **358**, 59, [1907]) e *Wieland* (Ann., **424**, 114 [1921]) avevano descritto come fenilidrossifurazano C_6H_5.(C_2N_2O).OH una sostanza che io nella Nota XII (questa Gazzetta, **53**, 507 [1923]) ho dimostrato non essere altro che l'ossido del nitrile dell'acido fenilossiminoacetico C_6H_5.C(:NOH).CNO puro. ([16]) Colla o-toluidina avviene una reazione analoga già alla pressione ordinaria, e se coll'anilina occorre operare sotto pressione, si è perchè, come avevo già detto nella Nota XXXI (loc. cit.), il punto di ebollizione dell'anilina è troppo vicino al punto di fusione della 3-idrossi-5-fenilazossima. ([17]) Nella Nota XXXI ho anche descritto la 3-idrossi-5-benzoilazossima HO.(C_2N_2O).COC_6H_5 ed ho in corso altre esperienze con la 3-idrossi-5-p-tolilazossima HO.(C_2N_2O).C_6H_4.CH_3.

una nuova classe di composti i quali, contenendo, come le ureidi cicliche, l'aggruppamento:

$$HO.C\begin{matrix}\diagup N= \\ \diagdown N-\end{matrix} \rightleftarrows OC\begin{matrix}\diagup N= \\ \diagdown NH-\end{matrix}$$

offrono un notevole interesse sotto il punto di vista della loro azione fisiologica. Esse, in confronto anche colle isomere 5-idrossiazossime R.(C_2N_2O).OH, saranno studiate nell' Istituto di Fisiologia diretto dal Prof. Herlitzka.

Sale sodico NaO.(C_2N_2O).C_6H_5. — Si ottiene riscaldando con carbonato sodico anidro la soluzione dell' idrossiazossima nell'alcool assoluto, filtrando e svaporando il solvente. Si presenta in laminette bianche splendenti, solubilissime nell'acqua con reazione neutra e molto solubili nell'alcool ([18]).

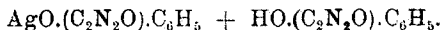
trov. %: N 15,24; Na 12,44.
per $C_8H_5O_2N_2Na$ calc. : 15,21; 12,50.

Sale argentico AgO.(C_2N_2O).C_6H_5. — Precipita come polvere bianca microcristallina trattando la soluzione acquosa del sale sodico con nitrato di argento:

trov. %: N 10,50; Ag 40,12.
per $C_8H_5O_2N_2Ag$ calc. : 10,41; 40,01.

E' insolubile nell'acqua anche a caldo, solubile nell' idrossito di ammonio.

Aggiungendo alla sua sospensione in molta acqua bollente un po' di acido nitrico diluito, il sale si scioglie, e col raffreddamento si separano lamine bianche splendenti, fusibili a 212° con leggero imbrunimento, ed aventi una composizione corrispondente alla formola:

$$AgO.(C_2N_2O).C_6H_5 + HO.(C_2N_2O).C_6H_5.$$

trov. %: N 13,09; Ag 25,05.
$C_{16}H_{11}O_4N_4Ag$ calc. : 12,99; 25,03.

Il medesimo composto si forma anche trattando la soluzione acquosa bollente dell' idrossiazossima con soluzione bollente di nitrato d'argento perchè (come è ovvio) nella reazione si mette in libertà acido nitrico. Esso si separa inoltre acidificando con acido nitrico la soluzione nell' idrossido di ammonio del sale argentico, e per il suo punto di fusione

([18]) La formola $C_8H_5O_2N_2Na.7H_2O$ data da Gastaldi (loc. cit.), è inverosimile anche per l'inesistente fenilidrossifurazano.

ben netto serve ottimameute a caratterizzare la 3-idrossi-5-fenilazossima ottenuta in uno dei modi da me citati.

Sale ramico. — Trattando a freddo la soluzione acquosa del sale sodico della 3-idrossi-5 fenilazossima con una soluzione di solfato ramico si ottiene un precipitato verde il quale si può ritenere il sale neutro di rame $Cu[O.(C_2N_2O).C_6H_5]_2$ [19]. Esso però è instabile, dopo un po' di tempo assume un eolore celeste trasformandosi in un sale basico e nell'idrossiazossima, la quale in parte rimane disciolta nel liquido (impartendo a questo reazione acida) ed in parte, essendo pochissimo solubile nell'acqua, rimane mescolata al sale basico. Raccogliendo il precipitato e lavandolo ripetutamente con acqua bollente il suo colore aumenta mano a mano di intensità fino all'azzurro e, mentre le acque di lavatura continuano ad asportare idrossiazossima, il contenuto in rame della sostanza che rimane indisciolta va avvicinandosi lentamente a quello richiesto dalla formola $C_8H_5O_2N_2.CuOH$. Se invece si aggiunge alla soluzione acquosa bollente della 3-idrossi-5-fenilazossima una soluzione acquosa bollente di acetato ramico si ha subito un precipitato celeste, il quale lavato ripetutamente con acqua bollente cede a questa idrossiazossima e finisce coll'assumere lo stesso coloro azzurro e presso a poco la stessa composizione del precipitato che si ottiene col procedimento prima accennato. Qualunque sia il colore del precipitato questo fornisce però sempre, per trattamento con acido solforico diluito, la medesima idrossiazossima, la cui precipitazione è naturalmente incompleta se si opera alla temperatura di ebollizione [20].

3-metossi-5-fenilazossima $CH_3O.(C_2N_2O).C_6H_5$. — Si prepara scaldando il sale sodico della idrossiazossima con alcool metilico e ioduro di metile, ovvero sciogliendo l'idrossiazossima in idrossido di sodio al 20 % e metilando con solfato dimetilico; si forma anche (come sarà detto nella Nota seguente) per azione del metilato sodico sulla 3-cloro- e su la 3-bromo-5-fenilazossima $Cl.(C_2N_2O).C_6H_5$ e $Br.(C_2N_2O).C_6H_5$. Purificata per distillazione col vapore, cristallizza dall'alcool metilico in grossi prismi fusibili a 26° senza decomposizione:

	trov. %: N	15,93.
per $C_9H_8O_2N_2$	calc. :	15,90.

(19) Anche la 3-fenil-5-idrossiazossima $C_6H_5.(C_2N_2O).OH$ dà, secondo *Falk* (Ber., 19 1483 [1886]), un sale neutro di rame $[C_6H_5.(C_2N_2O).O]_2Cu$ di colore verde. (20) Di tutto questo, Gastaldi non si è ancora accorto, ed infatti dubita di avere ottenuto il 3-idrossi-5-fenil-furo-ab₁-diazolo (che io chiamo più brevemente 3-idrossi-5-fenilazossima) per disidratazione della fenilidrossigliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).OH$ p.f. 191°, perchè dà un sale ramico di colore un po' diverso dal celeste: speriamo che non si tratti di un'altro fenilidrossifurazano!

E' poco solubile a freddo in alcool metilico ed etilico, dai quali la si può cristallizzare; solubile negli altri comuni solventi organici; volatile col vapore.

Resiste all'azione degli idrossidi dei metalli alcalini in soluzione acquosa anche bollente; riscaldata in apparecchio a ricadere con soluzione metilica di metilato potassico è invece lentamente idrolizzata.

3-etossi-5-fenilazossima $C_2H_5O.(C_2N_2O).C_6H_5$. — Si ottiene riscaldando con ioduro di etile il sale sodico dell'idrossiazossima sciolto nell'alcool assoluto; ovvero trattando la soluzione di questa in idrossido di sodio al 20 $^0/_0$ con solfato dimetilico; si forma anche per azione dell'etilato sodico sulla 3-cloro- e sulla 3-bromo-5-fenilazossima $Cl.(C_2N_2O).C_6H_5$ e $Br.(C_2N_2O).C_6H_5$. Cristallizzata dall'alcool si presenta in grossi prismi fusibili a 64° senza decomposizione:

trov. $^0/_0$: N 14,65.
per $C_{10}H_{10}O_2N_2$ calc. : 14,70.
Criometria in benzene trov. : M 194-195.
per $C_{10}H_{10}O_2N_2$ calc. : 190.

E' insolubile in acqua, molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool; solubile a freddo negli altri comuni solventi organici, salvo gli eteri di petrolio. E' volatile col vapore; non è idrolizzata dagli idrossidi dei metalli alcalini in soluzione acquosa bollente, appena in tracce dall'etilato sodico.

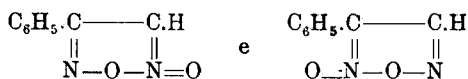
Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Gennaio 1927.

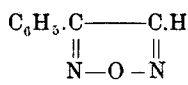
PONZIO G. e AVOGADRO L. — Ricerche sulle diossime. - (XLII).

Colle esperienze riferite in questa Nota riteniamo di aver risolto il problema della struttura di quella categoria dei cosidetti *perossidi di gliossime* $R.(C_2N_2O_2).R_1$ nei quali R è un arile e R_1 è l'atomo di idrogeno, vale a dire dei prodotti di deidrogenazione delle gliossime Ar.C(:NOH).C(:NOH).H e in particolar modo della fenilgliossima C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H.

Come risulta dai nostri precedenti lavori, la fenilgliossima esiste in una forma α fusibile a 168° ed in una forma β fusibile a 180°; la prima delle quali deidrogenata con tetrossido di azoto fornisce un composto fusibile da 108° a 112°, che per brevità chiameremo *α-fenilperossido;*

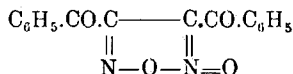
la seconda deidrogenata con acido nitrico fornisce un composto fusibile a 108°, che chiameremo β-*fenilperossido*. Secondo le idee di H. Wieland ([1]), il quale ritiene che i perossidi delle gliossime siano ossidi di furazani *(furossani)*, i due perossidi da noi ottenuti dovrebbero essere considerati come i due fenilfurossani :

```
C6H5.C——C.H          C6H5.C——C.H
   ||    ||     e        ||    ||
   N—O—N=O            O=N—O—N
```

isomeri di struttura, cioè come i due ossidi del fenilfurazano:

```
C6H5.C——C.H
   ||    ||
   N—O—N
```

che l'assimmetria della formula di quest'ultimo permette di prevedere. Noi invece dimostreremo che l'α-*fenilperossido* non è un composto ciclico bensì l'ossido del nitrile dell'acido fenilossiminoacetico (ossido dell'ossima del cianuro di benzoile) I, e che il β-*fenilperossido* è un vero perossido, cioè il composto a ciclo esaatomico II:

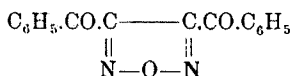
```
    C6H5.C——C              C6H5.C———C.H
I)     ||   |||        II)    ||      ||
      NOH  N=O                N—O—O—N
```

A differenza degli Autori che prima di noi si sono occupati dell'argomento, non intendiamo però di generalizzare le nostre conclusioni nè di estenderle a tutti i perossidi delle gliossime; e difatti per il dibenzoilperossido $C_6H_5.CO.(C_2N_2O_2).CO.C_6H_5$ fusibile a 87°, adottiamo la formula furossanica:

```
C6H5.CO.C——C.CO.C6H5
        ||    ||
        N—O—N=O
```

perchè essa è in buon accordo col comportamento del composto verso la maggior parte dei reattivi ([2]). Ma poichè i due *fenilperossidi* non sono *furossani* e poichè, come dimostreremo in una prossima Nota,

([1]) **Ann., 358**, 56 (1907) e **424**, 107 (1921). ([2]) Nota XXXVIII. Questa Gazz., **56**, 733 (1926).

esiste anche un altro dibenzoilperossido $C_6H_5.CO.(C_2N_2O_2).CO.C_6H_5$ il quale *non è un furossano,* e la cui esistenza non è prevedibile data la simmetria della formula del dibenzoilfurazano:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO.C\text{———}C.CO.C_6H_5 \\ \| \qquad \| \\ N\text{—}O\text{—}N \end{array}$$

concludiamo che le idee di Wieland non sono accettabili per tutti i *perossidi,* ma soltanto per una delle categorie nelle quali essi si possono distinguere in base ad uno studio completo delle loro proprietà.

Contrariamente all'uso anteporremo in questo lavoro la parte sperimentale a quella teorica; premettendo, a complemento dei dati già esposti nelle Note precedenti, che la miscela di quantità uguali dei due *fenilperossidi* rammollisce già a 65° per fondere completamente a 90° e che riscaldando l'α-fenilperossido a temperatura alquanto superiore a quella di fusione esso si trasforma parzialmente in β-fenilperossido. L'operazione va eseguita con molta cautela su poca sostanza contenuta in un palloncino che si fa lambire saltuariamente da una piccola fiamma, altrimenti ha luogo una violenta decomposizione. Il liquido di fusione, dapprima incoloro, ingiallisce leggermente, mentre sublima un po' di acido benzoico e si svolgono tracce di composti nitrosi. Dopo raffreddamento si ha una massa cristallina giallognola, dalla quale, per distillazione col vapore, si isola il β-fenilperossido che, cristallizzato dall'alcool, si dimostra identico in tutte le sue proprietà col prodotto ottenuto direttamente dalla β-fenilgliossima per mezzo dell'acido nitrico.

Azione dell'idrossido di sodio. — Come già abbiamo detto ([3]) trattando con idrossido di sodio al 5 % l'α-fenilperossido si ottengono: acido fenilmetazonico $C_6H_5.C(:NOH).C(.NOOH).H$ p. f. 166°, 3-idrossi-5-fenilazossima $HO.(C_2N_2O_2).C_6H_5$ p. f. 176° e 3-fenil-5-idrossiazossima $C_6H_5.(C_2N_2O).OH$ p. f. 202°.

Nelle identiche condizioni il β-fenilperossido dà invece origine a fenilcianisonitrometano (fenilisonitroacetonitrile) $C_6H_5.C(:NOOH).CN$; ma la reazione avviene lentamente, e il perossido si scioglie nell'idrossido di sodio soltanto dopo una prolungata agitazione, dando un liquido incoloro che contiene il sale sodico dell'acido nitronico. Questo sale si può facilmente isolare scaldando su bagno d'acqua bollente la soluzione di gr. 2 di β-fenilperossido in poco alcool, con una soluzione di gr. 1

([3]) Nota XXXI. Questa Gazz., 56, 490 (1926).

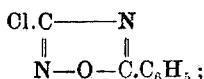
di sodio in alcool assoluto e lasciando raffreddare, per il che si separa in laminette bianche:

trov. %: Na 12,43.

per $C_8H_5O_2N_2Na$ calc. : 12,50.

Esso era già stato descritto da Wislicenus ed Endres [4] i quali lo avevano preparato dal cianuro di benzile per trattamento con nitrato di etile ed etilato sodico; e ridotto con idrossido di sodio e polvere di zinco si trasforma nel sale sodico dell'ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5.C(:NONa).CN$.

Azione del cloruro di benzoile. — Il cloruro di benzoile trasforma l'α-fenilperossido in 3-cloro-5-fenilazossima:

```
Cl.C———N
  ‖     ‖
  N—O—C.C6H5 ;
```

non reagisce invece col β perossido [5].

In un palloncino munito di tubo a cloruro di calcio si introducono gr. 10 di α fenilperossido e gr. 30 di cloruro di benzoile e si scalda per qualche ora su bagno d'acqua bollente per il che, senza svolgimento d'acido cloridrico, si ottiene un liquido incoloro dal quale, col raffreddamento, cristallizza acido benzoico. Si aggiunge acqua, si basifica con idrossido di sodio diluito e si distilla col vapore: passa la *3-cloro-5-fenilazossima* $Cl.(C_2N_2O).C_6H_5$ come un olio incoloro che bolle inalterato a 171° alla pressione di 134 mm.:

trov. %: Cl 19,26.

per $C_8H_5ON_2Cl$ calc. : 19,66.

Criometria in acido acetico:

trov. : M 184-180.

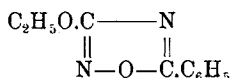
per $C_8H_5ON_2Cl$ calc. : 180,5.

Raffreddata in ghiaccio solidifica in cristalli bianchi fusibili a 5°,5; è volatile col vapore; più densa dell'acqua nella quale è pochissimo solubile (circa gr. 2 per litro); ha odore pungente e dolciastro.

È stabilissima verso gli acidi, anche concentrati; e si comporta colle basi in modo analogo ai composti ciclici contenenti l'aggruppa-

(4) Ber., 35, 1718 (1902). (5) Nelle identiche condizioni (riscaldamento a 100°) non reagiscono col cloruro di benzoile nè il difenilperossido $C_6H_5.(C_2N_2O_2).C_6H_5$ nè il metilfenilperossido $CH_3(C_2N_2O_2).C_6H_5$, nè il metilbenzoilperossido $CH_3.(C_2N_2O_2).COC_6H_5$; reagiscono invece i diacilperossidi $R.CO.(C_2N_2O_2).CO.R$ dei quali ci occuperemo in altra occasione.

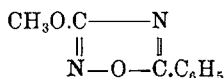
mento $Cl.C\langle{}^{N=}_{N-}$ (cloropurine, cloropirimidine, ecc.); infatti mentre non reagisce neppure all'ebollizione cogli idrossidi dei metalli alcalini in soluzione acquosa, è trasformata quantitativamente in 3-etossi-5-fenilazossima:

$$\begin{array}{l} C_2H_5O.C\text{———}N \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad\; \| \\ \quad\quad\quad N\text{—}O\text{—}C.C_6H_5 \end{array}$$

dalla soluzione alcoolica di etilato sodico. Basta riscaldare per qualche tempo in apparecchio a ricadere la 3-cloro-5-fenilazossima con detto reattivo e diluire con acqua per ottenere la 3-etossi-5-fenilazossima $C_2H_5O.(C_2N_2O).C_6H_5$ la quale cristallizzata dall'alcool si presenta in grossi prismi fusibili a 64^0 senza decomposizione ed aventi tutte le proprietà del composto che risulta etilando la 3-idrossi-5-fenilazossima $HO(C_2N_2O).C_6H_5$.

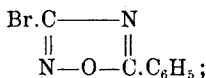
trov. %: N 14,48.

per $C_{10}H_{10}O_2N_2$ calc. : 14,78.

Una reazione analoga ha luogo riscaldando la 3-cloro-5-fenilazossima con soluzione di metilato sodico nell'alcool metilico, nel qual caso si ottiene la 3-metossi-5-fenilazossima:

$$\begin{array}{l} CH_3O.C\text{———}N \\ \quad\quad\;\; \| \quad\quad\; \| \\ \quad\quad\;\; N\text{—}O\text{—}C.C_6H_5 \end{array}$$

p. f. 26^0, che si isola eliminando l'eccesso di alcool metilico, diluendo con acqua e distillando col vapore e che è identica col prodotto di metilazione della 3-idrossi-5-fenilazossima [6].

Azione del bromuro di benzoile. — Il bromuro di benzoile trasforma l'α-fenilperossido in 3-bromo-5-fenilazossima:

$$\begin{array}{l} Br.C\text{———}N \\ \;\;\; \| \quad\quad\; \| \\ \;\;\; N\text{—}O\text{—}C.C_6H_5; \end{array}$$

non reagisce col β-fenilperossido.

Operando come nel caso precedente [7] e basificando leggermente il prodotto della reazione con idrossido di sodio si separa la *3-bromo-*

[6] La 3-etossi- e la 3-metossi-5-fenilazossima sono state descritte nella Nota precedente. [7] La reazione è più viva che col cloruro di benzoile.

5-fenilazossima Br.$(C_2N_2O).C_6H_5$ la quale cristallizzata dall'alcool si presenta in grossi prismi bianchi fusibili a 68° senza decomposizione:

trov. %: N 12,22; Br 35,43.

per $C_8H_5ON_2Br$ calc. : 12,45; 35,55.

Criometria in fenolo (Eyckmann):

trov.: M 254–250.

per $C_8H_5ON_2Br$ calc.: 225.

È solubile a freddo nei comuni solventi organici, salvo l'alcool e gli eteri di petrolio; insolubile nell'acqua, volatile col vapore di questa.

È resistentissima agli acidi, e non reagisce sensibilmente, neppure a caldo, cogli idrossidi dei metalli alcalini in soluzione acquosa; per contro, fatta bollire con soluzione alcoolica di etilato sodico si trasforma in 3-etossi-5-fenilazossima $C_2H_5O.(C_2N_2O).C_6H_5$ p. f. 64°; e con soluzione metilica di metilato sodico in 3-metossi-5-fenilazossima $CH_3O.(C_2N_2O).C_6H_5$ p. f. 26°.

Nei due casi la reazione è praticamente completa, ma siccome, per quanto lentamente, l'etossi- e sopratutto il metossi-derivato sono idrolizzati da un grande eccesso di metilato potassico, così è possibile passare direttamente dalla 3-bromo- alla 3-idrossiazossima senza isolare gli alchilderivati di quest'ultima. A tale scopo conviene riscaldare per alcuni giorni in apparecchio a ricadere la 3-bromo-5-fenilazossima Br.$(C_2N_2O).C_6H_5$ con una soluzione al 10 % di potassio nell'alcol metilico, eliminare l'alcool, diluire con acqua e acidificare con acido solforico: precipita così la 3-idrossi-5 fenilazossima HO.$(C_2N_2O).C_6H_5$ la quale cristallizzata dall'acqua fonde a 176° con parziale sublimazione (rammollendo talora alcuni gradi più basso) ed ha tutte le proprietà già descritte nella Nota precedente.

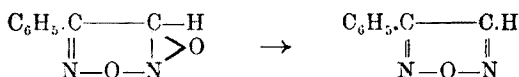
trov. %: N 17,11.

per $C_7H_6O_2N_2$ calc. : 17,28.

L'azione del bromuro di benzoile sull'ossido del nitrile dell'acido fenilossiminoacetico C_6H_5.C(:NOH).CNO e la successiva azione del metilato potassico sulla 3-bromo 5-fenilazossima Br.$(C_2N_2O).C_6H_5$ rappresentano un procedimento di preparazione della 3-idrossi-5-fenilazossima HO.$(C_2N_2O).C_6H_5$ molto più rapido e conveniente di quelli indicati nella Nota XXXI [8].

Azione del pentacloruro di fosforo. — Secondo Wieland e Semper [9] il pentacloruro di fosforo trasforma il perossido della α-fenilgliossima, da essi considerato come fenilfurossano, in fenilfurazano [10]:

(8) Questa Gazz., 56, 490 (1926). (9) Ann., 358, 56 (1907). (10) Come abbiamo dimostrato nelle Note VI, XI e XII (Questa Gazz., 53, 25, 379 e 507 [1923]) il

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C\text{———}C\text{—}H & & C_6H_5.C\text{———}C.H \\ \| \quad\quad\quad | >O & \rightarrow & \| \quad\quad\quad \| \\ N\text{—}O\text{—}N & & N\text{—}O\text{—}N \end{array}$$

Le nostre esperienze dimostrano invece che l'α-fenilperossido fornisce esclusivamente 3-cloro-5-fenilazossima $Cl.(C_2N_2O).C_6H_5$; e che il β-fenilperossido non reagisce.

Gr. 5 di α-fenilperossido e gr. 7 di pentacloruro di fosforo, ben mescolati assieme, si introducono in un palloncino e si scaldano leggermente su bagno d'olio, per il che a 60°-65° ha luogo una reazione energica accompagnata da sviluppo di acido cloridrico e di cloro. Si mantiene il tutto per mezz'ora alla temperatura di 70°-75°, quindi si versa in acqua, si estrae con etere e si elimina il solvente. Dal residuo per distillazione col vapore si isola poi la 3 cloro-5-fenilazossima $Cl.(C_2N_2O).C_6H_5$ avente tutte le proprietà già accennate:

trov. %: Cl 19,26.

per $C_8H_5ON_2Cl$ calc. : 19,66.

Che nella reazione non si formi fenilfurazano $C_6H_5.(C_2N_2O).H$ risulta dal fatto che il prodotto volatile col vapore non fornisce per riscaldamento con idrossido di sodio l'ossima del cianuro di benzoile C_6H_5. C(:NOH).CN, la quale in dette condizioni dovrebbe formarsi per isomerizzazione del fenilfurazano, ed è molto facile a riconoscere anche in tracce. L'errore in cui sono incorsi Wieland e Semper consiste perciò nell'avere scambiato la 3-cloro-5-fenilazossima, fusibile a 5°,5, col fenilfurazano fusibile a 36°.

Azione del pentabromuro di fosforo. — Scaldando leggermente una miscela di α-fenilperossido con pentabromuro di fosforo ha luogo una reazione molto viva e si ottiene 3-bromo-5-fenilazossima $Br·(C_2N_2O).C_6H_5$ la quale isolata mediante distillazione col vapore e cristallizzata dall'alcool fonde a 68°:

trov. %: N 12,08.

per $C_8H_5ON_2Br$ calc. : 12,45.

Neppure in questo caso si forma fenilfurazano.

Il β-fenilperossido non è alterato dal pentabromuro di fosforo.

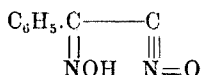
Azione dell'acido iodidrico. — Scaldando per breve tempo in apparecchio a ricadere gr. 2 di α- ovvero di β-fenilperossido con cc. 20 di acido iodidrico, p. eb. 127°, e gr. 1 di fosforo rosso risultano fenilfura-

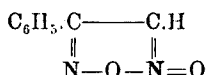
---

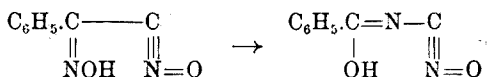
prodotto ritenuto da detti Autori come perossido della fenilgliossima fondeva a 95° ed era l'ossido del nitrile dell'acido fenilossiminoacetico C_6H_5.C(:NOH).CNO molto impuro.

zano $C_6H_5.(C_2N_2O).H$ ed ω-aminoacetofenone $C_6H_5.CO.CH_2NH_2$ [11]. Diluendo con acqua e distillando col vapore si isola il fenilfurazano fusibile a 36° e trasformabile per riscaldamento con idrossido di sodio nell'ossima di cianuro di benzoile $C_6H_5.C(:NOH).CN$ fusibile a 129°. Concentrando il liquido non volatile cristallizza col raffreddamento il iodidrato dell'ω-aminoacetofenone $C_6H_5.CO.CH_2NH_2.HI$ dal quale, secondo le indicazioni di Ruggeri e Rigoli [12], si possono ottenere il picrato $C_6H_5.CO.CH_2NH_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ p. f. 177°, il benzoilderivato $C_6H_5.CO.CH_2NH(COC_6H_5)$ p. f. 125° ed il fenilidrazone $C_6H_5.C(:N.NHC_6H_5).CH_2NH_2$ p. f. 163° [13].

LXI. **α-fenilperossido.** — Le esperienze ora riferite e quelle precedentemente esposte nelle Note VI, VIII, XI, XII, XXVIII, XXXI e XXXVIII [14] dimostrano che il composto fusibile da 108° a 112° (α-fenilperossido) il quale si ottiene deidrogenando con tetrossido di azoto la forma α della fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$ p. f. 168° è l'ossido del nitrile dell'acido ossiminofenilacetico (ossido dell'ossima del cianuro di benzoile):

$$\begin{array}{ll} C_6H_5.C & \!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\, C \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\| & \;\;\;\;\;\;\; ||| \\ \;\;\;\;\;\;NOH & \;\;\;\;\; N{=}O \end{array}$$

ed escludono che esso sia il fenilfurossano:

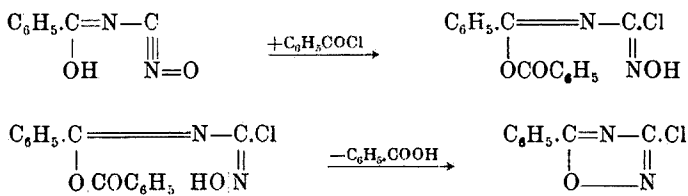
$$\begin{array}{ll} C_6H_5.C & \!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\, C.H \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\| & \;\;\;\;\;\;\; \| \\ \;\;\;\;\;\;N & \!\!\!\!-O-N{=}O \end{array}$$

Infatti, come ossima, con anidride acetica dà un acetilderivato $C_6H_5.C(:NOCOCH_3).CNO$; e riscaldato con cloruro di benzoile o con pentacloruro di fosforo subisce la trasposizione intramolecolare di Beckmann:

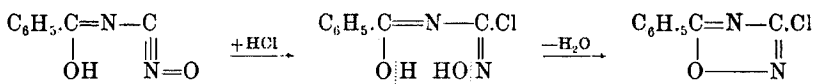
$$\begin{array}{ll} C_6H_5.C & \!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\, C \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\| & \;\;\;\;\;\;\; ||| \\ \;\;\;\;\;\;NOH & \;\;\;\;\; N{=}O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ll} C_6H_5.C & \!\!\!{=}N-C \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;| & \;\;\;\;\;\;\; ||| \\ \;\;\;\;\;\;OH & \;\;\;\;\; N{=}O \end{array}$$

[11] La reazione è molto più energica coll'α-fenilperossido che non col β. [12] Nota XX. Questa Gazz., **54**, 550 (1924), [13] Detti Autori danno 153° come punto di fusione del fenilidrazone dell'ω-amino-acetofenone; può darsi che il nostro prodotto sia più puro, ma d'altra parte è noto che nei punti di fusione di molti fenilidrazoni si osservano spesso notevoli discordanze [14] Questa Gazz., **53**, 25, 305, 381. 507 (1923); **55**, 698 (1925) e **56**, 490, 733 (1926).

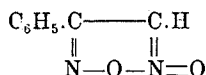
isomerizzandosi in un composto dal quale deriva poi la 3-cloro 5-fenilazossima $Cl.(C_2N_2O).C_6H_5$.

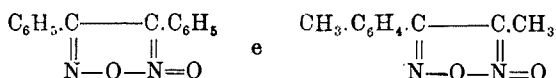
Ora, poichè nella reazione col cloruro di benzoile non si libera acido cloridrico, bensì acido benzoico, si può ammettere che il prodotto di isomerizzazione dell'α-fenilperossido addizioni in un primo tempo una molecola di cloruro di benzoile e che il composto così risultante perda ulteriormente una molecola di acido benzoico:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C{=}N{-}C & & C_6H_5.C{=\!=\!=}N{-}C.Cl \\ \;\;| \qquad\;\; ||| & \xrightarrow{+C_6H_5COCl} & \;\;| \qquad\qquad\quad || \\ OH \qquad N{=}O & & OCOC_6H_5 \quad NOH \end{array}$$

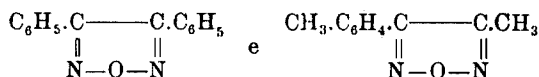
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C{=\!=\!=\!=}N{-}C.Cl & & C_6H_5.C{=}N{-}C.Cl \\ | \qquad\qquad\qquad || & \xrightarrow{-C_6H_5.COOH} & | \qquad\quad || \\ O.COC_6H_5 \quad HO\,N & & O{-\!-\!-}N \end{array}$$

Col pentacloruro di fosforo, avrebbe invece luogo prima l'addizione di una molecola di acido cloridrico e poi l'eliminazione di una molecola di acqua (15):

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5.C{=}N{-}C & & C_6H_5.C{=}N{-}C.Cl & & C_6H_5.C{=}N{-}C.Cl \\ | \qquad ||| & \xrightarrow{+HCl} & | \qquad\quad || & \xrightarrow{-H_2O} & | \qquad\quad || \\ OH \quad N{=}O & & O\,H \quad HO\,N & & O{-\!-\!-}N \end{array}$$

Se l'α-fenilperossido fosse il fenilfurossano:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C{-\!-\!-}C.H \\ || \qquad\quad || \\ N{-}O{-}N{=}O \end{array}$$

esso dovrebbe perdere per trattamento con pentacloruro di fosforo l'atomo di ossigeno extranucleare e dare il fenilfurazano $C_6H_5.(C_2N_2O).H$ cioè dovrebbe comportarsi analogamente al difenilfurossano e all'anisilmetilfurossano:

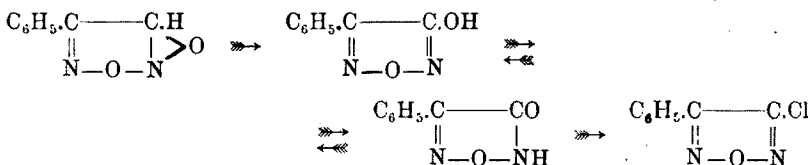
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C{-\!-\!-}C.C_6H_5 & & CH_3.C_6H_4.C{-\!-\!-}C.CH_3 \\ || \qquad\quad || & e & || \qquad\quad || \\ N{-}O{-}N{=}O & & N{-}O{-}N{=}O \end{array}$$

(15) Per spiegare la formazione della 3-cloro-5-fenilazossima sono possibili anche altre ipotesi che esporremo dopo aver ultimato lo studio dei perossidi.

i quali, essendo veri ossidi di furazani, sono, come hanno dimostrato Wieland e Semper ([16]), trasformati rispettivamente dal suddetto reattivo nel difenil- e nell'anisilmetilfurazano ([17]):

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C \text{———} C.C_6H_5 & & CH_3.C_6H_4.C \text{———} C.CH_3 \\ \| \qquad\quad \| & e & \| \qquad\quad \| \\ N-O-N & & N-O-N \end{array}$$

Ciò premesso, ne consegue che il comportamento dell'α-fenilperossido verso il pentacloruro di fosforo, considerato da Wieland come una prova della formula furossanica, dimostra invece tutto l'opposto, cioè conferma che detto perossido non è l'ossido del fenilfurazano,

D'altra parte, siccome quando il pentacloruro di fosforo agisce sull'α-fenilperossido, un ossidrile è, in definitiva, sostituito con un atomo di cloro, si potrebbe anche ammettere, come avevano fatto Wieland e Semper ([18]), che il fenilfurossano possa isomerizzarsi in fenilidrossifurazano ([19]) il quale poi, nella sua forma lattimica, reagirebbe col pentacloruro di fosforo dando origine a fenilclorofurazano:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5.C \text{———} C.H & & C_6H_5.C \text{———} C.OH & & \\ \| \qquad\quad |\!>\!O & \longrightarrow & \| \qquad\quad \| & \rightleftarrows & \\ N-O-N & & N-O-N & & \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} & C_6H_5.C \text{———} CO & & C_6H_5.C \text{———} C.Cl \\ \rightleftarrows & \| \qquad\quad | & \longrightarrow & \| \qquad\quad \| \\ & N-O-NH & & N-O-N \end{array}$$

ma l'isomerizzazione del fenilfurossano in fenilfurazano, già poco convincente adottando la primitiva formula (I) proposta da Wieland pei furossani, non è concepibile colla nuova formula (II) da lui ora preferita:

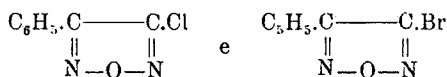
$$\begin{array}{cccc} & C_6H_5.C \text{———} C.H & & C_6H_5.C \text{———} C.H \\ I) & \| \qquad\quad |\!>\!O & II) & \| \qquad\quad \| \\ & N-O-N & & N-O-N{=}O \end{array}$$

sia perchè non si conoscono casi di isomerizzazione del gruppo $\underset{|}{-CH}{=}N{=}O$ nel gruppo $-\underset{|}{C}(OH){=}N$ sia perchè gli alogeno derivati da noi ottenuti dall'α-fenilperossido sono 3-alogenoazossime e non fenilalogenofurazani. Infatti per es.: il cloroderivato che si forma per azione del pentacloruro di fosforo è identico a quello che risulta per

([16]) Ann., 358, 54 (1907). ([17]) Quest'ultimo è successivamente clorurato.
([18]) Ann., 358, 58 (1907); 424, 107 (1921). ([19]) Abbiamo però già dimostrato (Nota XII, questa Gazz., 53, 507 [1923]) che il supposto fenilidrossifurazano dei suddetti Autori non è altro che α-fenilperossido puro.

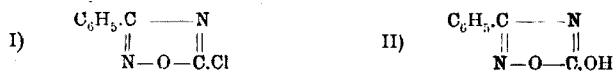
azione del cloruro di benzoile, e quest'ultimo reattivo non può certo sostituire col cloro l'ossidrile di un idrossifurazano; inoltre detto cloroderivato non dà origine per sostituzione del cloro coll'ossidrile a fenilidrossifurazano $C_6H_5.(C_2N_2O).OH$ bensì a 3-idrossi-5-fenilazossima $HO.(C_2N_2O).C_6H_5$, sulla costituzione della quale non ci può più essere alcun dubbio dopo quanto abbiamo detto nella Nota precedente ([20]).

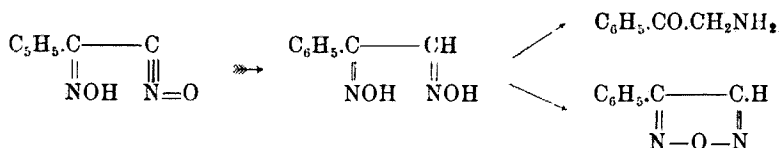
Sarebbe certamente stato utile poter ottenere il fenilcloro- ed il fenilbromofurazano:

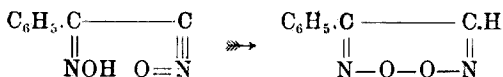
```
C6H5.C——C.Cl          C6H5.C——C.Br
   ||    ||      e       ||    ||
   N—O—N                 N—O—N
```

ma non siamo fin'ora riusciti a sostituire cogli alogeni l'atomo di idrogeno metinico del fenilfurazano. Secondo le nostre esperienze quest'ultimo non reagisce nè col cloro nè col bromo, neppure in presenza di catalizzatori o alla luce solare, e scaldato con bromo in tubo chiuso per molte ore a 150° rimane inalterato.

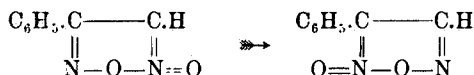
La formula $C_6H_5.C(:NOH).CNO$ di ossima-nitrilossido che noi attribuiamo all'α-fenilperossido permette anche d'interpretare senza difficoltà i seguenti fatti, già esposti nelle Note precedenti, e cioè: 1) la riduzione dell'α-fenilperossido in ossima del cianuro di benzoile $C_6H_5.C(:NOH).CN$ per trattamento con zinco ed acido acetico; 2) la isomerizzazione in 5-idrossi-3-fenilazossima $C_6H_5.(C_2N_2O).OH$ per riscaldamento in xilene; 3) la trasformazione in α-fenilaminogliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NH_2$ per addizione di una molecola di ammoniaca ed in α-fenilaminofenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).NHC_6H_5$ per addizione di una molecola di anilina; 4) la trasformazione in fenilmetilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).CH_3$ per trattamento con joduro di metilmagnesio; e non è in contraddizione col fatto che l'α-fenilperossido ridotto con acido iodidrico e fosforo rosso dà origine ad ω-aminoacetofenone $C_6H_5.CO.CH_2NH_2$ ed a fenilfurazano $C_6H_5.(C_2N_2O).H$, perchè, come hanno dimostrato Ruggeri e Rigoli (loc. cit.) l'ω-aminoacetofenone risulta dalla riduzione della α-fenilgliossima la quale rappresenta indubbiamente il prodotto intermedio della reazione e può anidrizzarsi in fenilfurazano:

([20]) Si potrebbe ancora fare l'ipotesi che il cloroderivato fosse la 3-fenil-5-cloroazossima I; ma allora per sostituzione del cloro coll'ossidrile dovrebbe risultare la 3-fenil-5-idrossiazossima II:

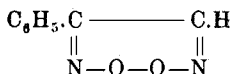
```
     C6H5.C ——N                 C6H5.C ——N
I)      ||    ||          II)      ||    ||
        N—O—C.Cl                   N—O—C.OH
```

il che è assolutamente da escludersi.

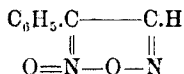
$$\begin{array}{ccccc} C_5H_5.C\!-\!\!-\!\!-\!C & & C_6H_5.C\!-\!\!-\!\!-\!CH & \nearrow & C_6H_5.CO.CH_2NH_2 \\ \| \quad\;\; \| \! | & \rightarrow & \| \qquad\quad \| & & \\ NOH \;\; N\!=\!O & & NOH \quad NOH & \searrow & \begin{array}{c} C_6H_5.C\!-\!\!-\!\!-\!C.H \\ \| \qquad\quad \| \\ N\!-\!O\!-\!N \end{array} \end{array}$$

Infine, colla formula che noi attribuiamo all'α-fenilperossido non è difficile spiegare la sua isomerizzazione per azione del calore nel β-fenilperossido:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C\!-\!\!-\!\!-\!C & & C_6H_5.C\!-\!\!-\!\!-\!C.H \\ \| \qquad\; \| \! | & \rightarrow & \| \qquad\qquad \| \\ NOH \;\; O\!=\!N & & N\!-\!O\!-\!O\!-\!N \end{array}$$

la quale consisterebbe in una semplice migrazione di un atomo di idrogeno; mentre colle formule furossaniche dei due fenilperossidi bisognerebbe far migrare un atomo di ossigeno in questo modo:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C\!-\!\!-\!\!-\!C.H & & C_6H_5.C\!-\!\!-\!\!-\!C.H \\ \| \qquad\quad \| & \rightarrow & \| \qquad\quad \| \\ N\!-\!O\!-\!N\!=\!O & & O\!=\!N\!-\!O\!-\!N \end{array}$$

del che non si conoscono finora esempi.

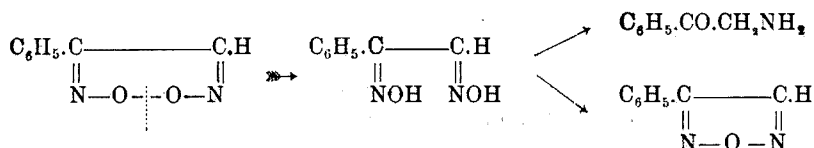
LXII. **β-fenilperossido**. — Che il composto fusibile a 108° (β-fenilperossido) il quale risulta deidrogenando con acido nitrico la β-fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(:NOH).H$ p. f. 180° sia il vero perossido:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C\!-\!\!-\!\!-\!C.H \\ \| \qquad\qquad \| \\ N\!-\!O\!-\!O\!-\!N \end{array}$$

è dimostrato dalle esperienze riferite nella Nota XXVIII ([21]) e nella presente, le quali provano che i suoi due atomi di ossigeno hanno il medesimo comportamento verso i reattivi, ed escludono che uno di essi sia extranucleare come sarebbe nel seguente fenilfurossano:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C\!-\!\!-\!\!-\!C.H \\ \| \qquad\quad \| \\ O\!=\!N\!-\!O\!-\!N \end{array}$$

([21]) Questa Gazz., 55, 698 (1925).

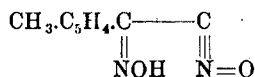
Infatti, a differenza dei veri furossani, il β-fenilperossido non reagisce nè con cloruro di benzoile, nè con pentacloruro di fosforo, e neppure è ridotto dal cloruro stannoso in fenilfurazano. Inoltre esso è stabile sia in soluzione nello xilene bollente, che a temperatura alquanto più elevata di quella di fusione; non può essere acetilato e non ba proprietà additive verso l'ammoniaca e l'anilina.

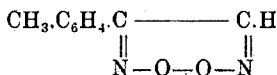
È bensì vero che riscaldato con acido iodidrico e fosforo rosso dà ω-aminoacetofenone $C_6H_5.CO.CH_2NH_2$ e fenilfurazano $C_6H_5.(C_2N_2O).H$, ma ciò perchè è dapprima idrogenato in β-fenilgliossima, la quale risulta anche per trattamento con zinco ed acido acetico ed è a sua volta ulteriormente riducibile ed anidrizzabile nei suddetti composti ([22]):

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C\text{————}C.H \\ \| \qquad\qquad \| \\ N\text{—}O\text{—}O\text{—}N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.C\text{———}C.H \\ \| \qquad\quad \| \\ NOH \quad NOH \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \; C_6H_5.CO.CH_2NH_2 \\ \\ \searrow \; \begin{array}{c} C_6H_5.C\text{————}C.H \\ \| \qquad\qquad \| \\ N\text{—}O\text{—}N \end{array} \end{array}$$

Osserviamo per ultimo come la formula ciclica di vero perossido che noi abbiamo dimostrato doversi attribuire al β-fenilperossido è una nuova conferma di quanto abbiamo sempre sostenuto nel corso di queste ricerche, cioè che l'isomeria fra la forma α e la forma β della fenilgliossima $C_6H_5.C(:NOH).C(NOH).H$ non è, come vorrebbe la teoria di Hantzsch e Werner una isomeria geometrica ma è dovuta al fatto che soltanto nella forma β i due ossiminogruppi sono equivalenti. La teoria che va sotto il nome dei suddetti Autori è stata indubbiamente di grande utilità nello studio degli ossiminocomposti, ma è insufficente per spiegare tutte le proprietà delle gliossime di cui ci siamo occupati nel corso di queste ricerche. Bisognerà sostituirla con una teoria che colleghi l'isomeria spaziale, la quale potrebbe ammettersi per uno dei due ossiminogruppi, colla tautomeria, il che ci proponiamo di fare non appena avremo ultimato lo studio sui *perossidi* iniziato in questa Nota.

LXIII. **β-p-tolilperossido.** — Il perossido della α-p-tolilgliossima, od α-p-tolilperossido p. f. da 108° a 110°, fu già descritto nella Nota XVIII ([23]), e risulta dall'α-p-tolilgliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).H$ p. f. 170° per azione del tetrossido di azoto, ed ha indubbiamente la struttura dell'ossido del nitrile dell'acido ossimino-p-toluico (ossido dell'ossima del cianuro di p-toluile):

([22]) *Ruggeri* e *Rigoli*, Nota XX (loc. cit.). ([23]) Questa Gazz., 63, 824 (1923).

$$\begin{array}{ll} CH_3.C_5H_4.C & \!\!\!\!—\!\!\!\!—\!\!\!\!— C \\ \quad\quad\quad\quad \| & \quad\;\; ||| \\ \quad\quad\quad NOH & \quad N{=}O \end{array}$$

Invece il perossido della β-p-tolilgliossima, o β-p-tolilperossido, non era ancora conosciuto e lo descriviamo qui brevemente, attribuendogli per le ragioni già esposte nel caso del β-fenilperossido la struttura:

$$\begin{array}{lcl} CH_3.C_6H_4.C & —\!\!—\!\!— & C.H \\ \quad\quad\quad\quad \| & & \| \\ \quad\quad\quad\quad N & —O—O— & N \end{array}$$

di un vero perossido a ciclo esaatomico. Esso si ottiene introducendo gr. 5 di β-p-tolilgliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).H$ p. f. 192° [24], finemente polverizzata, in 50 cc. di acido nitrico 4N. Dopo un po' di tempo si inizia una reazione moderata, con leggero sviluppo di vapori nitrosi, la quale è completa in 12 ore. Si diluisce con molta acqua e si fa bollire, per il che distilla dapprima un po' di p-tolunitrile e quindi il β-p-tolilperossido. Questo, meno volatile del nitrile, si purifica con ripetute distillazioni col vapore, quindi si cristallizza dalla ligroina e finalmente dall'alcool. Costituisce lamine bianche fusibili a 100°-101° senza decomposizione rammollendo alcuni gradi prima:

trov. %: N 15,68.
per $C_9H_8O_2N_2$ calc. : 15,90.

È discretamente solubile a caldo e pochissimo a freddo in ligroina molto solubile a caldo e meno a freddo nell'alcool, solubile a freddo in etere, acetone, benzene e cloroformio.

(24) Le due p-tolilgliossime si ottengono per azione dell'idrossilamina sull'isonitrosometil-p-tolilchetone $CH_3.C_6H_4.CO.C(:NOH).H$ il quale fu descritto da Müller e Pechmann (Ber., **22**, 2560 [1889]) col punto di fusione 100°. Noi abbiamo ora osservato che esso cristallizza dall'alcool acquoso in lamine od in aghi fusibili a 83°-84° i quali contengono una molecola di acqua di cristallizzazione che perdono lentamente in essiccatore a vuoto o scaldati a 60°-70° per assumere il punto di fusione 107°-108°.

Perdita di peso:

trov. %: H_2O 10,31.
per $C_9H_9O_2N.H_2O$ calc. : 9,94.

Sostanza anidra:

trov. %: N 8,45.
per $C_9H_9O_2N$ calc. : 8,58.

Un fatto analogo si verifica cristallizzando l'isonitrosometil-p-tolilchetone dal benzene, ma in questo caso i cristalli perdono rapidamente il benzene di cristallizzazione già all'aria, mentre il loro punto di fusione sale da 84° a 108°.

Ridotto col metodo di Angeli (zinco ed acido acetico) si trasforma in β-p tolilgliossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).C(:NOH).H$ che cristallizzata dal cloroformio si presenta in aghetti fusibili a 190° con leggiera decomposizione:

trov. %: N 15,67.

per $C_9H_{10}O_2N_2$ calc. : 15.73.

Trattato con idrossido di sodio al 10 % si scioglie soltanto dopo alcuni giorni trasformandosi nel sale sodico del p-tolilisonitroacetonitrile (p-tolilcianisonitrometano) $CH_3.C_6H_4.C(:NOONa).CN$ il quale si separa cristallizzato in laminette bianche se si scalda il β perossido con soluzione alcoolica di etilato sodico:

trov. %: Na 11,36.

per $C_9H_7O_2N_2Na$ calc. : 11,61.

ed ha le proprietà riferite da Wislicenus e Wren [25].

Per confermare che si tratta del sale di un acido nitronico lo abbiamo sciolto in idrossido di sodio diluito e trattato con zinco in polvere, ottenendo in tal modo il sale sodico dell'ossima del cianuro di p-toluile, dal quale abbiamo messo in libertà la cianossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).CN$ fusibile a 117°-118° conforme ai dati della Nota XVII (loc. cit.).

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. - Gennaio 1927.

BARGELLINI G. e GRIPPA A. — β-Fenil-cumarine.

Da qualche tempo uno di noi [1] ha iniziato una serie di ricerche sulle cumarine α e β-sostituite contenenti diversi ossidrili fenici nell'uno o nell'altro anello benzenico, per imparare a conoscere le loro proprietà e per vedere se alcune di esse fossero identiche a qualche sostanza naturale. Continuando queste ricerche, descriviamo in questa Nota la preparazione e le proprietà di alcune β-fenilcumarine, che contengono nell'anello benzenico in β tre ossidrili fenici in posizione 3-4-5.

Cominciammo queste esperienze tentando di preparare queste sostanze a partire dai corrispondenti benzofenoni e condensando poi que-

([25]) Ber., 38, 506 (1905).

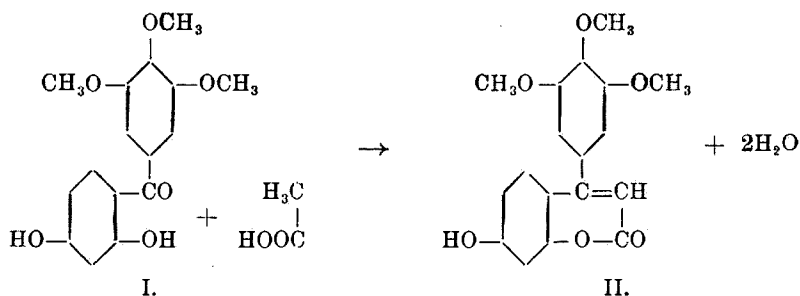
([1]) *Bargellini*, questa Gazzetta, 41. [1], 737 (1911); 41, [1], 747 (1911); Rend. Accad. Lincei, [6], 2, [2], 32 (1925); [6], 2, [2], 178 (1925); [6], 2, [2], 261 (1925); questa Gazzetta, 55, 945 (1925).

sti con acetato sodico ed anidride acetica. Così dall'acido trimetil-gallico e resorcina preparammo il 2-4-diossi-3'-4'-5'-trimetossi-benzofenone (Formola I), che per riscaldamento con anidride acetica ed acetato sodico dette l'acetil-derivato della β-fenilcumarina corrispondente (Formola II):

OCH_3
CH_3O — — OCH_3
—CO + H_3C
HO— —OH HOOC
I.

→

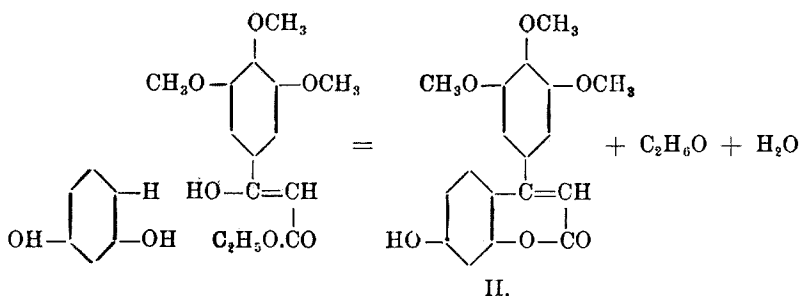
OCH_3
CH_3O — — OCH_3
—C=CH
HO— —O—CO
II.

$+ 2H_2O$

Ma poichè questo metodo, nella preparazione dei benzofenoni, ci forniva generalmente piccole rendite, preferimmo in seguito ricorrere all'altro metodo generale di preparazione delle β-fenilcumarine consistente nel condensare un ètere benzoilacetico (nel nostro caso il 3-4-5 trimetossi-benzoilacetato di etile) con un fenolo polivalente. Condensando infatti l'etere trimetossi-benzoilacetico con resorcina, ottenemmo la 4-ossi-3'-4'-5'-trimetossi-β-fenilcumarina (Formola II) che era già stata preparata da Bogert e Jsham [2]:

OCH_3
CH_3O — — OCH_3
—H HO—C=CH
OH— —OH $C_2H_5O.CO$

=

OCH_3
CH_3O — — OCH_3
—C=CH
HO— —O—CO
II.

$+ C_2H_6O + H_2O$

e che si mostrò identica a quella ottenuta saponificando l'acetil-derivato preparato con il metodo precedente.

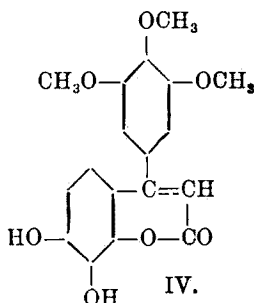
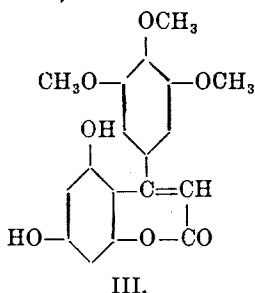
[2] J. Am. Chem. Soc., 36, 518 (1914).

In modo analogo, facendo la condensazione con floroglucina e con pirogallolo ottenemmo le corrispondenti fenilcumarine (Formola III e Formola IV):

OCH_3 — CH_3O — OCH_3 — OH — C=CH — HO — O — CO

III.

OCH_3 — CH_3O — OCH_3 — C=CH — HO — O — CO — OH

IV.

le cui proprietà descriviamo in questa Nota insieme a quelle di alcuni loro derivati.

PARTE SPERIMENTALE.

2-4-diossi-3'-4'-5'-trimetossi-benzofenone (Formola I).

Si prepara riscaldando a circa 150° per 15-20 minuti una miscela di gr. 10 di resorcina, gr. 10 di acido trimetilgallico e gr. 10 di cloruro di zinco fuso. Si versa il prodotto in acqua contenente acido cloridrico, il precipitato si scioglie in una soluzione di idrato sodico e si fa riprecipitare con CO_2. Il prodotto cristallizzato dall'acqua bollente oppure da un miscuglio di acqua ed alcool si presenta in aghetti giallognoli fusibili a 165°.

trov. %: C 63,11; H 5,60.

per $C_{16}H_{16}O_6$ calc. : 63,15; 5,26.

Si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico poco nel benzolo; per lenta evaporazione della soluzione benzenica si può avere il prodotto in cristallini bianchi.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie dando intensa colorazione gialla.

Acetil derivato della 4-ossi-3'-4'-5'-trimetossi-β-fenil-cumarina.

Gr. 5 del benzofenone sopradescritto si riscaldano a bagno di sabbia a ricadere con gr. 10 di acetato sodico fuso a cc. 30 di anidride acetica. Dopo circa 24 ore di ebollizione si versa in acqua. Si precipita il

prodotto della reazione, che si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool diluito. Aghetti bianchi fusibili a 118-120°.

trov. %: C 64,60; H 5,02.

per $C_{20}H_{18}O_7$ calc. : 64,86; 4,86.

Si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico; è pochissimo solubile nel benzolo anche bollente. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con debole colorazione gialla.

Sciogliendo in acido solforico concentrato a freddo questo acetilderivato e gettando dopo poco in ghiaccio la soluzione ottenuta, si ha la *4 ossi-3'-4'-5'-trimetossi-β-fenil-cumarina* (Formola II) fusibile a 251-253°, identica a quella che Bogert e Jsham (loc. cit.) avevano preparato. Per fare un confronto diretto del nostro composto con quello di Bogert e Jsham, abbiamo ripreparato questa cumarina nella maniera indicata dai chimici americani, cioè preparando prima l'etere trimetossi-benzoilacetico col metodo indicato da Mauthner [3] e condensando poi questo con resorcina in presenza di acido solforico al 73 %. Si ottiene così la 4-ossi-3'-4'-5'-trimetossi β fenilcumarina che, mescolata con un campione di quella ottenuta da noi, presentò lo stesso punto di fusione 251-253°. Riscaldando poi questa con anidride acetica ed acetato sodico si ha l'acetil-derivato fusibile a 118-120° identico al nostro. Non rimane quindi dubbio che i due metodi di preparazione portano allo stesso prodotto.

Avendo così a disposizione una certa quantità di 4-ossi-3'-4'-5'-trimetossi-β-fenilcumarina preparata con l'uno o con l'altro dei metodi indicati, abbiamo voluto prepararne anche alcuni derivati.

4-3'-4'-5'-tetrametossi-β-fenil-cumarina.

Allo scopo di metilare anche l'ossidrile in posizione 4, facemmo disciogliere la nostra cumarina in una soluzione di idrato sodico ed aggiungemmo poco a poco solfato dimetilico in eccesso sulla quantità calcolata. Il liquido alcalino non cede nulla all'etere. Acidificando il liquido con acido cloridrico, si precipita una sostanza bianca che cristallizza dall'alcool diluito in aghetti che fondono a 156-158°, svolgendo bollicine gassose.

La sostanza fu seccata a 110° fino a peso costante ed analizzata.

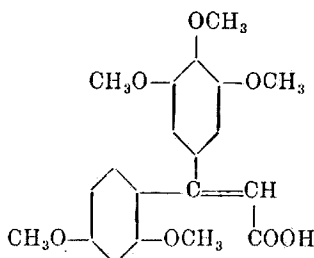
trov. %: C 64,06; H 5,90.

[3] J. Prakt. Chem., **82**, 277 (1910).

L'analisi mostra che questo composto non è l'etere tetrametilico cercato. I risultati analitici concordano invece con la formola $C_{20}H_{22}O_7$ per la quale si calcola:

C 64,17 ; H 5,88.

La sostanza fusibile a 156-158° ottenuta in queste condizioni, deve essere perciò l'etere pentametilico dell'acido pentaossi-fenil-cinnamico:

```
                 OCH3
                  |
          CH3O—/\—OCH3
               |  |
               \/
                |
       /\———————C═══CH
      |  |           |
CH3O—\/—OCH3       COOH
```

Infatti si scioglie facilmente anche nella soluzione di carbonato sodico a freddo, indizio della presenza di un carbossile libero nella molecola. Nell'acido solforico concentrato si scioglie dando intensa colorazione rossa.

Per ottenere la vera tetrametossi-β-fenil-cumarina, abbiamo perciò metilata la nostra ossi-cumarina con diazometano.

Alla soluzione eterea di diazometano (preparata dal nitroso-metiluretano) si aggiunge poco a poco la cumarina ben polverizzata. Dopo che questa si è sciolta tutta svolgendo bollicine di azoto, si fa distillare l'etere con l'eccesso di diazometano. Rimane la tetrametossi che si fa cristallizzare dall'alcool o dall'acido acetico. Fonde a 172-175°.

trov. %: C 66,40; H 5,30.

per $C_{19}H_{18}O_6$ calc. : 66,66; 5,26.

Si scioglie nell'alcool e nell'acido acetico, meno nel benzolo. In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla.

4-3'-4'-5'-tetraossi-β-fenil-cumarina.

Si ottiene dalla 4-ossi-3'-4'-5'-trimetossi oppure dal suo acetil-derivato oppure dall'etere tetrametilico sopradescritto, riscaldandoli a ricadere con acido iodidrico conc. La sostanza dapprima si scioglie nell'acido iodidrico caldo; dopo breve riscaldamento si deposita un prodotto solido cristallino. Per completare la saponificazione si scalda ancora per

circa un'ora, poi si getta in acqua contenente SO_2. Si cristallizza dall'alcool diluito. Fonde a 315-317°.

La sostanza fu seccata a 140° a peso costante e analizzata:

trov. %: C 62,54; H 3,79.

per $C_{15}H_{10}O_6$ calc. : 62,93; 3,49.

Si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acido acetico e nell'acetone. E' poco solubile nell'etere, nel benzolo e nel cloroformio. Nell'acido solforico conc. si scioglie dando colorazione gialla.

Tetra-acetilderivato della 4-3'-4'-5'-tetra-ossi-β-fenil-cumarina.

Si prepara riscaldando la tetraossi con anidride acetica ed acetato sodico. Cristallizza dall'alcool diluito. Fonde a 146-148°.

trov. %: C 60,80; H 4,16.

per $C_{23}H_{18}O_{10}$ calc. : 60,79; 3,96.

Si scioglie nell'alcool e nell'acido acetico; poco nel benzolo anche a caldo. In acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

Derivati della 4-6-3'-4'-5'-pentaossi-β-fenil-cumarina.

Gr. 8 di 3-4-5-trimetossi-benzoilacetato di etile si mescolano con gr. 4 di floroglucina e si aggiungono 60 cc. di acido solforico al 73 % La mescolanza si mantiene per un'ora o due a leggero calore agitando spesso. Si ottiene una pasta color rosso-mattone che si decompone con ghiaccio. Il precipitato si cristallizza da alcool diluito. Si ottiene così la cumarina della Formola III in aghetti che restano sempre un po' rosei, fusibili a 245-247°.

La sostanza fu seccata a 140° fino a peso costante e analizzata.

trov. %: C 62,57; H 5,02.

per $C_{18}H_{16}O_7$ calc. : 62,79; 4,65.

E' facilmente solubile nell'alcool, nell'acido acetico e nell'acetone; si scioglie poco nel benzolo e nel cloroformio. In acido solforico conc. si scioglie dando una intensa colorazione verde.

Il suo *acetil-derivato* si prepara scaldandola a ricadere a bagno di sabbia con 2 p. di acetato sodico fuso e 10 p. di anidride acetica. Dopo due ore si decompone con acqua, si filtra e si fa cristallizzare dall'alcool, dopo ebollizione con carbone animale. Si ottiene in lunghi aghi sottili bianchi, fusibili a 190-191°.

trov. %: C 61,32; H 4,70.

per $C_{22}H_{20}O_9$ calc. : 61,68; 4,67.

E' solubile in alcool, in acido acetico e anche in benzolo a caldo.

4-6-3'-4'-5'-pentametossi-β-fenilcumarina.

Fu preparata (come il corrispondente etere tetrametilico ottenuto dalla resorcina), metilando con diazometano in soluzione eterea la 4-6-diossi-3'-4'-5'-trimetossi-β-fenilcumarina.

Cristallizza dall'alcool diluito in aghetti bianchi fusibili a 204 206°.

trov. %: C 64,48; H 5,75.

per $C_{20}H_{20}O_7$ calc. : 64,51; 5,37.

Si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acido acetico e anche nel benzolo bollente.

In acido solforico concentrato si scioglie dando una intensa colorazione verde.

Saponificando con acido iodidrico la 4-6-diossi-3'-4'-5'-trimetossi-β-fenilcumarina oppure il suo acetilderivato oppure l'etere pentametilico sopradescritto, si ha la *4-6-3'-4'-5'-pentaossi-β-fenilcumarina.* Poichè si ottiene in tal modo un prodotto greggio della reazione molto colorato, tanto che anche con molte cristallizzazioni non ci è riuscito ad averlo puro, noi l'abbiamo senz'altro trasformato nel *penta-acetilderivato* corrispondente per riscaldamento con anidride acetica ed acetato sodico fuso. Il prodotto della reazione cristallizza dall'alcool, dopo ebollizione con carbone animale, in scagliette bianche lucenti. Fonde a 170-171°.

trov. %: C 58,73; H 4,24.

per $C_{25}H_{20}O_{12}$ calc. : 58,59; 3,90.

Si scioglie nell'alcool e nell'acido acetico; poco nel benzolo. In acido solforico conc. si scioglie dando una colorazione rossa giallastra bruna

Per saponificazione dovrebbe ridare la pentaossi-β-fenilcumarina, ma anche in questo modo non ci è riuscito di averla pura tanto da poterla analizzare.

Derivati della 3-4-3'-4'-5'-pentaossi-β-fenilcumarina.

Gr. 7 di 3-4 5 trimetossi benzoilacetato di etile si mescolano con gr. 3,5 di pirogallolo e si aggiunge 60 cc. di acido solforico al 73 %. Si lascia stare a temperatura ordinaria agitando spesso e dopo due o tre giorni si getta in ghiaccio. Si precipita il prodotto della reazione che è poco solubile in alcool freddo. Si fa cristallizzare dall'alcool bollente e si ottiene così la *3-4-diossi-3'-4'-5'-trimetossi-β fenilcumarina* della formola IV, in aghetti bianchi fusibili con decomposizione a 274-276°.

trov. %: C 62,55 ; H 4,78.

per $C_{18}H_{16}O_7$ calc. : 62,79 ; 4,65.

Si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico, pochissimo nel benzolo anche bollente. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla.

Il suo *acetilderivato* si ottiene riscaldandola a ricadere con anidride acetica ed acetato sodico fuso. Cristallizza dall'alcool bollente in scagliette lucenti fusibili a 161-162°.

trov. %: C 61,83 ; H 4,95.

per $C_{22}H_{20}O_9$ calc. : 61,68 ; 4,67.

Si scioglie nell'alcool, nell'acido acetico e anche nel benzolo bollente.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

BIGIAVI Dino e GUARDUCCI Piero. — Ricerche intorno ad alcuni derivati del p- e dell'o-diossiazobenzene.

Il p-diossiazobenzene ([1]), come è noto, per azione del perossido di piombo o dell'ossido di argento, si trasforma in chinonazina, reazione che è stata posta in relazione con quella analoga che subisce l' idrochinone, il p-difenolo, il p-diossistilbene; per azione dell'acido nitroso, oltre che ad un dinitrodiossiazobenzene simmetrico, dà origine al p-nitrofenolo ([2]), determinando così uno spezzamento della molecola, fra i due azoti, che ricorda il passaggio dell'acido iponitroso all'acido nitroso ([3]).

Tali reazioni sono dovute alla presenza dei due ossidrili in una specie di posizione para nella molecola dell'azoderivato. Era perciò in-

([1]) Intendiamo parlare anche nel seguito della nota del cosidetto α-p.azofenolo, quello cioè che si ottiene per azione degli alcali sul p-nitrofenolo. Ricordiamo a questo proposito che, oltre alla forma β descritta dal *Willstätter* e successivamente da *Robertson*, è stata recentemente preparata da *Vorländer* e *Kunze* (Ber., 58, 1403) una terza forma. ([2]) L'acido nitroso fa avvenire nel p-azofenolo anche una diazoscissione, per cui il p.nitrofenolo può in parte risultare da questa reazione; anche sull'azossifenetolo l'acido nitrico fumante determina uno spezzamento con formazione di 2-4-dinitrofenolo insieme ad altri prodotti. *Andreae*, J. prakt. Chemie, 21, 335 (1880). ([3]) *Angeli, Bigiavi* e *Carrara*, Rend. Accad. Lincei, 31, I, 414 (1922).

teressante osservare quanto avveniva se uno dei due ossidrili fosse stato protetto da un gruppo acilico. Abbiamo perciò preparato il monobenzoilderivato del p-azofenolo, ricorrendo ad un metodo che ricorda quello usato molti anni fa da Witt ([4]) per il monobenzoilderivato dell' idrochinone; si è fatto cioè agire il cloruro di benzoile sopra la soluzione in carbonato sodico del p-azofenolo, giungendo così al derivato seguente:

$$HO.C_6H_4.N = N.C_6H_4.OCOC_6H_5.$$

È da aspettarsi che sopra un composto di questo genere, l'acido nitroso e il bromo agiscano sostituendo, in modo diverso che non sul p-azofenolo, perchè negli ossiazocomposti è certamente l'ossidrile libero che dirige l'entrata dei sostituenti nel nucleo aromatico molto probabilmente in posizione orto, la posizione para essendo occupata dall'azoto dell'azogruppo. Con tali reattivi si perviene effettivamente ai monobenzoilderivati rispettivamente di un mononitro- e di un dibromo-azofenolo, dai quali per saponificazione del gruppo benzoilico si hanno due derivati del p-azofenolo, la cui struttura è certamente la seguente ([5]):

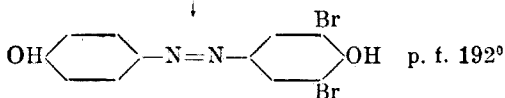
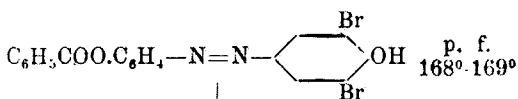
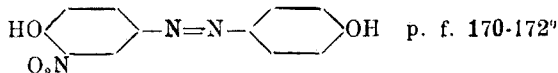
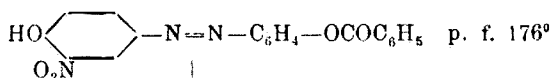
$$HO(O_2N)C_6H_3-N=N-C_6H_4-OCOC_6H_5 \quad \text{p. f. } 176^0$$

$$\downarrow$$

$$HO(O_2N)C_6H_3-N=N-C_6H_4-OH \quad \text{p. f. } 170\text{-}172^0$$

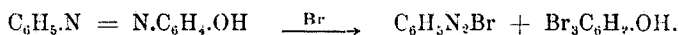
$$C_6H_5COO.C_6H_4-N=N-C_6H_2(Br)_2-OH \quad \text{p. f. } 168^0\text{-}169^0$$

$$\downarrow$$

$$OH-C_6H_4-N=N-C_6H_2(Br)_2-OH \quad \text{p. f. } 192^0$$

E' da notarsi però che queste reazioni di sostituzione sono accompagnate da un'altra trasformazione che subisce il composto ossidrilato

([4]) Ber., 26, 1909 (1893). ([5]) Anche i punti di fusione stanno forse ad indicare una dissimmetria della molecola: l'azofenolo fonde a 215⁰, il dinitro-, il tetranitro-, il tetrabromo-derivati simmetrici fondono risp. a 240°, 230°, 252°, cioè più alto; i nostri composti fondono a temperatura più bassa dell'azofenolo: (mononitro- p. f. 172°, dibromo-, p. f. 192°).

e precisamente la diazoscissione, scoperta da Lauth, che per azione del perossido di piombo in soluzione acida fa avvenire lo spezzamento dell'ossiazocomposto in chinone e sale di diazonio; in seguito da O. Schmidt e poi da Charrier, riscontrata sopra gli eteri dei medesimi composti, impiegando acido nitrico concentrato, e ancora più tardi da M. Schmidt per azione degli alogeni sopra gli azofenoli ([6]). Con tale trasformazione il nucleo aromatico dell'azocomposto che non contiene l'ossidrile si stacca con l'azogruppo formando rispettivamente nitrato e bromuro di diazonio, e l'anello aromatico, che invece contiene l'ossidrile, si ritrova sotto forma di p–nitro, o p–bromoderivato fenolico; così:

$$C_6H_5.N = N.C_6H_4.OH \xrightarrow{Br} C_6H_5N_2Br + Br_3C_6H_2.OH.$$

Tanto il bromo quanto l'acido nitroso, agendo sopra il monobenzoilderivato del p-azofenolo in questione, producono, sebbene in piccola parte, la diazoscissione: con l'acido nitroso abbiamo isolato insieme al p-nitrofenolo, indirettamente anche il sale di diazonio $C_6H_5COOC_6H_4.N_2.NO_3$, perchè la porzione, solubile in acqua, ottenuta dalla reazione, fatta reagire con β-naftolo sospeso in soluzione di carbonato sodico, ha dato il monobenzoilderivato del p-ossibenzolazo-β-naftolo (p. f. 164°), (per saponificazione di questo poi il fenolazonaftolo p. f. 190°), già preparato da Charrier ([7]), per azione del cloruro di benzoile sopra il fenolazo-β-naftolo, e del quale resta così stabilita la struttura attribuitagli poichè partendo dal nostro composto, è ben determinata la posizione del gruppo benzoilico. Altra reazione che si compie sul p-azofenolo, senza alcuna difficoltà, è l'ossidazione a p-azossifenolo per azione dell'acido peracetico; questa trasformazione non siamo invece riusciti a compiere dall'o-azofenolo, che dovrebbe passare nell'o-azossifenolo (p. f. 154°) descritto da Baudisch. Come questo autore ha posto in rilievo dalle esperienze di Willstätter, l'o-azofenolo, a differenza del p–derivato, non assorbe ammoniaca altro che in quantità di una molecola, non dà la corrispondente chinonazina, dà un sale complesso con il rame, per cui egli propone una formola ([8]): $HO.C_6H_4.N = N.C_6H_4.OH$.

La non ottenuta trasformazione nell'azossifenolo corrispondente per mezzo dell'acido peracetico, con un processo che ormai si può dire di ge-

([6]) *Lauth*, Compt. rend., **112**, 1512 (1892); *O. Schmidt*, Ber. **38**, 3201 (1905); *Charrier*, questa Gazzetta, 1914; *M. Schmidt*, J. prakt. Chemie, **85**, 235 (1912); cf. anche *Bigiavi*, Rend. Accad. Lincei, **33**, [II], 321 (1924). ([7]) Questa Gazzetta, **42**, II, 130 (1912). ([8]) Ber., **50**, 332 (1917); cf. *Bigiavi* e *Poggi*, questa Gazzetta, **54**, 121 (1924).

nerale applicazione potrebbe giustificare una formola di questo genere; ma pure negativa si dimostra con lo stesso reattivo l'ossidazione del diacetilderivato dell'o-o'-diossiazobenzolo. Siamo invece pervenuti all'azossicomposto ossidando con acido peracetico (e l'ossidazione si compie in modo lentissimo anche a caldo), il dibenzoilderivato dell'o-azofenolo e saponificando l'etere ottenuto. A questo proposito vogliamo rilevare, come ha avuto occasione di osservare uno di noi, che anche in un altro orto-ossiazocomposto, nel benzolazo-p-cresolo, il residuo benzoilico più dell'acetilico, rende rapida l'ossidazione ad azossiderivati isomeri (20 ore invece di 100 ore a 60-70°).

Relativamente al p-azossifenolo, ricordiamo che è noto il diacetil- e il dibenzoilderivato; facendo agire il cloruro di benzoile sopra la soluzione in carbonato sodico del p-azossifenolo, abbiamo ottenuto una miscela di due monobenzoilderivati isomeri, che differiscono molto per le proprietà chimiche. Possono infatti essere ricondotti ai due isomeri benzolazossifenoli, poichè il gruppo $C_6H_5CO.O-$ che è presente in entrambi, è molto meno attivo dell'ossidrile libero per l'entrata dei sostituenti nel nucleo aromatico. Uno di essi che si forma in maggior copia, reagisce con acido nitroso, trasformandosi in un mononitroderivato (p. f. 179°), dal quale, per saponificazione, si giunge al già noto mononitro-p-azossifenolo (p. f. 195°) ([9]); l'altro isomero (p. f. 212°) rimane invece inalterato nelle stesse condizioni. Questa loro diversità di comportamento ci dà modo di stabilirne la struttura, ricordando l'eguale differenza allo stesso reattivo, che presentano fra loro gli isomeri benzolazossifenoli, benzolazossicresoli, i due monobenzoilderivati dei benzolazossiidrochinoni, la struttura dei quali era già stata confermata con altro procedimento.

([9]) *Bigiavi* e *Carrara,* questa Gazzetta, 53, 289 (1923).

Si può compiere il passaggio inverso, cioè per azione degli alcali dai due *diversi* monobenzoilderivati (o dai due benzoilacetilderivati, preparati da questi per acetilazione, pure diversi), giungere ad un solo p-p'-azossifenolo, come prevede la teoria. La saponificazione dei derivati benzoilici per mezzo degli alcali, avviene prima con formazione del sale monosodico o potassico di essi, che poi si trasforma gradualmente nel molto più colorato sale disodico o bipotassico dell'azocomposto diossidrilato. Così con idrato sodico:

Monobenzoilderivato del:
p.p'.diossiazobenzolo (p. f. 233°) dà sale giallo-arancio (soluz. gialla) → sale rosso scuro
p.p'.diossiazossibenzolo (p. f. 201°) dà sale giallo carico (soluz. gialla) → sale rosso-cupo
p.p'.diossiazossibenzolo (p. f. 212°) dà sale giallo (soluz. gialla) → sale rosso-cupo
m-nitro.p.p'.diossiazobenzolo (p. f. 176°) dà sale rosso-arancio (soluz. gialla, poco sol.) → sale verde-scuro (soluz. rosso-scura)
m-nitro p.p'.diossiazossibenzolo (p. f. 179°) dà sale rosso-vivo (soluz. giallo-carica) → sale marrone con riflessi verdastri (sol. rosso-scura)
dibromo.p.p'.diossiazobenzolo (p. f. 169°) dà sale giallo (soluz. gialla) → sale rosso-vivo.

Un viraggio simile con incupimento di colore, man mano che la saponificazione e la salificazione del secondo ossidrile hanno luogo, è stato osservato negli eteri monobenzoilici di alcuni derivati del benzolazoidrochinone ([10]).

Monobenzoilderivato del p-azofenolo.

Si sciolgono in circa 150 cc. di acqua gr. 4,8 di p-azofenolo con egual peso di carbonato sodico anidro, mescolato intimamente. Si scalda fino all'ebollizione il liquido rosso-bruno e per raffreddamento si separa, non il sale sodico, ma l'azofenolo in aghetti rosso-marroni a riflessi metallici. Si pone liquido e precipitato in una boccia di vetro spesso, facendolo raffreddare a circa 30°, quindi, a poco per volta, si aggiungono gr. 3,15 (1 mol.) di cloruro di benzoile, agitando ogni volta vigorosamente. Consumata così la quantità indicata di cloruro di benzoile, e sparitone l'odore, si cessa di sbattere. Intanto il liquido ha cambiato rapidamente di colore: dal rosso-scuro al giallo-arancione. Si è formato contemporaneamente un precipitato finissimo, dello stesso colore; questo è il monobenzoilderivato del p-azofenolo. Si lascia la boccia qualche minuto in riposo; si vanno raccogliendo dei globuli di un precipitato giallo-arancione e il liquido rimane dello stesso colore. Si filtra

([10]) *Bigiavi* e *Debenedetti*, questa Gazzetta. 54, 372, 374 (1924).

per filtro semplice; il composto prende un color rosso-mattone quando è umido, è colorato in giallo-chiaro quando è asciutto, e fonde a 215°-225°. Per purificarlo è conveniente approfittare della solubilità in alcool molto maggiore per il monobenzoilderivato che per il dibenzoilderivato del p-azofenolo. Ciò è in accordo con la regola di Ephraim ([11]) sui solventi, poichè il dibenzoilderivato, che ha entrambi gli ossidrili eterificati, è molto meno solubile in acetone e in alcool bollenti e viceversa molto più in benzolo, del derivato monobenzoilico (e ancor più del dios siazocomposto) che invece contiene un ossidrile libero.

Si fa bollire il composto da purificare, con alcool (20 cc. per 1 gr. di sostanza) per breve tempo; filtrando a caldo, si separano dal liquido freddo cristallini giallo-aranciati che fondono a 224-233°. Con l'alcool madre, si ripete per due o tre volte lo stesso trattamento, e la porzione che non viene sciolta fonde a 205° circa ed è in gran parte il dibenzoilderivato. Cristallizzando ancora da molto alcool la parte in esso solubile, si ha il monobenzoilderivato in minuti cristallini che fondono a 234-235°, cominciando ad arrossare a 225°.

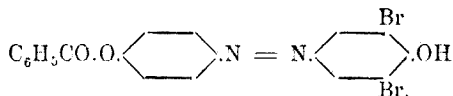
trov. %: N 8,81.
per $C_{19}H_{14}O_3N_2$ calc. : 8,80.

Acetilbenzoilderivato del p-azofenolo.

Il composto precedente, bollito per due ore con anidride acetica in eccesso, ha dato dei cristalli giallo-chiari che si purificano da alcool, in cui sono poco solubili a freddo. Da benzolo, in cui è assai più solubile, si separa in laminette giallo-chiare, che fondono a 130-134°.

trov. %: N 7,80.
per $C_{21}H_{16}O_4N_2$ calc. : 7,78.

Monobenzoilderivato del dibromo-p-azofenolo.

$$C_6H_5CO.O.C_6H_4.N = N.C_6H_2(Br_2).OH$$

Si prepara sciogliendo il monobenzoilazofenolo (gr. 0,6) in circa 30 cc. di acido acetico e aggiungendo cc. 0,15 di bromo. Si ha subito un bel colore rosso-cupo del liquido e il monobenzoilderivato, che si era

([11]) *Ephraim*, Anorg. Chemie, pag. 308. Dresden 1922.

separato prima, rapidamente passa in soluzione. Dopo qualche tempo il liquido si riempie di cristalli *rosso-scuri;* dopo dodici ore si diluisce con acqua: scompare subito il colore rosso, dovuto probabilmente ad un bromidrato, e si ha invece un precipitato fioccoso giallo-marrone. Si filtra e il filtrato, colorato in giallo, si neutralizza con carbonato sodico e si tratta con β-naftolo. Si forma subito un precipitato rosso-carico (gr. 0,2 circa) che fonde a 160°. Viene cristallizzato da alcool, da cui a freddo si separa in fiocchi fondenti a 164°. E' il monobenzoilderivato del p-ossiazo-β-naftolo; non è solubile in idrati alcalini diluiti; con potassa alcoolica svolge odore di etere benzoico, e dalla soluzione rosso-violacea diluita con acqua, mediante acido carbonico si ottiene una sospensione di minute particelle rosso-violacee che fondono a 185°. Ricristallizzato da benzolo, p.f. 190°, come il p-ossiazo-β-naftolo; con acido cloridrico alcoolico, si ha un cloridrato in fini aghetti violetti scurissimi.

Il precipitato giallo-marrone, ottenuto dalla bromurazione, filtrato e lavato con acqua (gr. 0,8), è costituito in gran parte dal composto cercato: fonde non bene fra 180 e 200°. Si scioglie a caldo in poco acido acetico, dal quale si separa in aghi giallo-aranciati, fini, setacei, che fondono a 161-165° in un liquido rosso chiaro che verso 180-190°, diviene scuro; le acque madri acetiche lasciano separare altri cristallini giallo-marroni, fondenti a 220-225°. Si ricristallizza da poco benzolo in aghetti raggiati giallo-dorati, che trattengono tenacemente il solvente; a 165° comincia a rammollire e fonde a 168-169° in un liquido rosso e che verso 210° si decompone con sviluppo di gas (gr. 0,4).

trov. %: N 6,21.

per $C_{19}H_{12}O_3N_2Br_2$ calc. : 5,89.

Con potassa concentrata a freddo non si bagna; scaldando, passa rapidamente al color rosso e quasi subito si forma, dopo aver raffreddato, una massa di aghetti rossi del sale potassico del

Dibromoazofenolo.

Diluendo con acqua si ha una soluzione rosso-cupa, che con acido carbonico separa fiocchetti giallo-marroni; cristallizzano da benzolo in aghetti ramificati, colorati in rosso-bruno quando sono bagnati dal solvente, asciutti sono giallo-marroni e fondono a 192° in un liquido nero:

trov. %: N 8,01.

per $C_{12}H_8O_2N_2Br_2$ calc. : 8,24.

Con acido cloridrico conc. dalla soluzione alcoolica separa un cloridrato in aghetti rossi.

Monobenzoilderivato del nitroazofenolo.

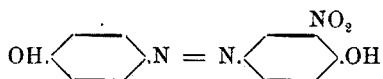
Si sciolgono a caldo in circa cc. 40 di acido acetico, gr. 1 di monobenzoilderivato dell'azofenolo; a freddo si separa per la massima parte il composto. Si aggiungono in un'ora gr. 2 di nitrito sodico; dopo 12 ore si diluisce con acqua il liquido nel quale si era formato un precipitato giallo polverulento, raccolto nel fondo della bevuta. Si filtra e si cristallizza da molto benzolo: a freddo si separano minuti cristallini marroni in piccola quantità; iniziano la fusione a 175° per terminare a 195°. Si tratta probabilmente del monobenzoilderivato di partenza. Nel benzolo sta però sciolta la maggior parte del prodotto; concentrando un poco si separano a freddo cristallini duri rosso-marroni, che fondono a 170-174°. Con un'altra cristallizzazione si hanno grossi cristalli rosso-marroni, per trasparenza gialli, fondenti a 175-176°.

trov. %: N 11,77.

per $C_{19}H_{13}O_5N_3$ calc. : 11,75.

Il composto sospeso in acqua, per aggiunta di alcune gocce di idrato sodico concentrato, colora in giallo il liquido, e contemporaneamente si formano fiocchetti rossi, probabilmente il sale monosodico del monobenzoilnitroderivato. Riscaldando, composto primitivo e sale passano in soluzione con colore rosso-scuro e il liquido alcalino contiene il

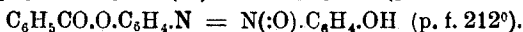
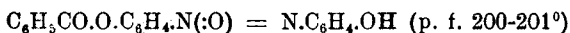
Nitroazofenolo.

$$OH.C_6H_4.N = N.C_6H_3(NO_2).OH$$

Esso non viene spostato dalla soluzione alcalina con acido carbonico; con acido solforico diluito si ha come un precipitato cristallino arancione che si purifica da benzolo: gruppetti di aghi rossi che fondono a 170-172° in un liquido rosso. E' molto solubile anche a freddo in alcool, in etere e in acido acetico; con acido solforico concentrato si colora in giallo arancio; con idrato sodico concentrato dà un sale colorato in verde sporco che per diluizione con acqua si scioglie con tinta rosso-aranciata; con ammoniaca, un sale rosso-arancione. Dà un cloridrato in cristallini rosso-marroni.

trov. %: N 16,54.

per $C_{12}H_9O_4N_3$ calc. : 16,22.

Azione del cloruro di benzoile sopra il p-azossifenolo. Monobenzoilderivati isomeri del p-azossifenolo.

$$C_6H_5CO.O.C_6H_4.N(:O) = N.C_6H_4.OH \quad (p. f. 200\text{-}201^0)$$
$$C_6H_5CO.O.C_6H_4.N = N(:O).C_6H_4.OH \quad (p. f. 212^0).$$

Si sciolgono a caldo gr. 2,30 di p-azossifenolo in una soluzione di gr. 2,30 di carbonato sodico in 100 cc. di acqua; dal liquido rosso-scuro cristallizza per la massima parte il p-azossifenolo, e non il suo sale sodico, in splendenti cristallini giallo-marroni; si versano ora in una sola volta gr. 1,40 di cloruro di benzoile e si sbatte vigorosamente. Si forma rapidamente un finissimo precipitato giallo-maionese, mentre che la sostanza di partenza passa rapidamente in soluzione. Si filtra e si lava accuratamente con acqua; fonde intorno a 180° ed è una miscela, costituita prevalentemente dai due isomeri monobenzoilici e da piccole quantità di p-azossifenolo e del dibenzoilderivato di questo. Si tratta quindi nel modo seguente:

1) si bolle con acetone che lascia indisciolto anche a caldo il dibenzoilderivato quasi puro: si separa per filtrazione e si cristallizza ripetutamente da benzolo, in cui è solubile a caldo: laminette splendenti quasi incolore, con una leggerissima tinta giallo-chiara, che fondono a 187-190°:

trov. %: N 6,42.
per $C_{26}H_{18}O_5N_2$ calc. : 6,39

Il composto è quasi insolubile in alcool e in acetone anche a caldo; non viene saponificato dagli idrati alcalini, se in soluzione diluita, a freddo.

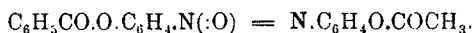
2) nel trattamento con acetone, la massima parte del prodotto si è sciolta con colore giallo bruno. Si distilla l'acetone e il residuo si fa bollire con molto alcool, filtrando da una piccola porzione del derivato dibenzoilico indisciolto, e si lascia cristallizzare a freddo: si ottengono globuletti gialli che iniziano la fusione a 190° per terminare a 200°. Si filtrano a pompa e dopo ripetute cristallizzazioni da benzolo si hanno minuti cristallini aghiformi raggruppati in globuletti quasi incolori che fondono a 197-200°; un'ultima cristallizzazione da acido acetico porta il punto di fusione a 200-201°:

trov. %: N 8,45.
per $C_{19}H_{14}O_4N_2$ calc. : 8,38.

Il composto si scioglie negli idrati alcalini con colorazione gialla; se l'idrato è in soluzione molto concentrata, si separa un sale giallo, che

però rapidamente si trasforma nel sale sodico o potassico del p-azossifenolo, colorato in rosso-cupo. Con acido nitroso dà un mononitroderivato fondente a 178-179°.

Con anidride acetica, bollito per breve tempo, dà un acetilderivato la cui formola è verosimilmente:

$$C_6H_5CO.O.C_6H_4.N(:O) = N.C_6H_4O.COCH_3.$$

Sono pagliuzze grigie argentee, assai solubili in benzolo, meno in alcool, che fondono a 108-111° in un liquido torbo che si fa limpido a 210° e torna opaco per raffreddamento, probabilmente per formazione di cristalli liquidi:

trov. %: C 66,49; H 4,79.
per $C_{21}H_{16}O_5N_2$ calc. : 67,00; 4,29.

3) L'ultima porzione infine rimasta sciolta in alcool e concentrata fortemente, ha separato dei cristallini granulari giallo-marroni, che fondono fra 185° e 200°. I tentativi per separare con cristallizzazioni da questa porzione l'altro isomero, che secondo le previsioni non avrebbe dovuto reagire con l'acido nitroso, non ci hanno condotto a buoni risultati; è stato invece possibile isolarlo ricorrendo all'azione dell'acido nitroso sulla miscela. Gr. 0,6 di quest'ultima porzione si sciolgono in cc. 30 di acido acetico; per raffreddamento non si separano cristalli almeno dopo breve tempo. Si aggiungono in un quarto d'ora, agitando, gr. 0,6 di nitrito sodico: il liquido schiarisce, poi s' intorbida e viene formandosi un abbondante precipitato giallo carico; si diluisce con acqua e il prodotto così ottenuto (gr. 0,6) fondente fra 165° e 180°, risulta una miscela di due sostanze: del nitroderivato di quel monobenzoilazossifenolo che fonde a 200-201° e del secondo isomero monobenzoilazossifenolo, che non ha reagito con acido nitroso.

Per ottenere quest'ultimo, si fa bollire il prodotto grezzo così ottenuto con benzolo; rimane indisciolta una piccola porzione di cristallini minuti marroni scuri che fondono fra 209° e 212°. Da molto benzolo si separa in fini e corti aghetti di un grigio pallido, che fondono a 212° in un liquido rosso:

trov. %: H 4,60; C 68,50.
per $C_{19}H_{14}O_4N_2$ calc. : 4,22; 68,25.

Sciolto in acido acetico e trattato con nitrito sodico in eccesso, dopo qualche ora si riottiene inalterato. Con idrato potassico concentrato forma subito un sale colorato in giallo vivo, insolubile in alcali concentrato; gradatamente il colore di questo va intensificandosi, fino a divenire rosso-arancio: si diluisce con acqua, e con acido carbonico

separa l'azossifenolo in aghi giallo-arancioni fondenti a 223°, anche in miscela con un campione di quella sostanza.

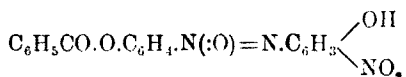
Con anidride acetica scaldando brevemente, si ha una massa cristallina grigiastra; è l'acetilderivato di formola: $C_6H_5CO.O.C_6H_4.N{=}N(:O).C_6H_4.O.COCH_3$. Cristallizzato tre volte da benzolo, si ha in fogliette grigio-argento a p.f. 129-132°; fonde in un liquido torbido che si fa limpido a 220°.

trov. %: N 7,43.

per $C_{21}H_{16}O_5N_2$ calc. : 7,44.

Il punto di fusione misto di questo composto con l'altro isomero è 108-128°; la miscela fonde in un liquido torbido che diviene limpido intorno a 150°.

Monobenzoilderivato del nitroazossifenolo.

$$C_6H_5CO.O.C_6H_4.N(:O){=}N.C_6H_3\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$$

Come abbiamo detto, questo composto si ha facendo agire il nitrito sopra la soluzione acetica della miscela dei due monobenzoilazossifenoli isomeri, con rendimento quasi quantitativo, dall'isomero p.f. 201° (l'altro rimane inalterato). Da soluzioni discretamente concentrate benzoliche, si separa in minuti cristallini giallo-carico; dall'acetone, in cui non è molto solubile neanche a caldo, si separa in fogliette brillanti gialle, che fondono a 178-179° in un liquido rosso cominciando a rammollire a 176°,5.

trov. %: N 11,26.

per $C_{19}H_{13}O_6N_3$ calc. : 11,08.

Con idrato potassico concentrato si forma subito un sale rosso-vivo, probabilmente del monobenzoilderivato; dopo poco, questo si trasforma in una massa compatta di cristallini marroni con riflessi verdastri. La saponificazione è terminata; si scalda brevemente, si diluisce con acqua e dalla soluzione rosso-cupa con acido acetico precipitano fiocchetti gialli, che sciolti in poco alcool si presentano in minuti aghetti arancioni fondenti a 195°. Il punto di fusione misto con il nitroazossifenolo ([12]), già noto, non varia.

trov. %: N 15,20.

per $C_{12}H_9O_5N_3$ calc. : 15,27.

Il nitroazossifenolo con cloruro di benzoile in soluzione alcalina dà

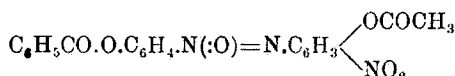
([12]) *Bigiavi* e *Carrara*, questa Gazzetta, 53, 289 (1923).

un dibenzoilderivato, che si purifica da benzolo; aghetti raggruppat giallo-chiari, fondenti a 164° in un liquido torbo che si fa limpido a 240°:

trov. %: N 8,53.

per $C_{26}H_{17}O_7N_3$ calc. : 8,69.

Il nitromonobenzoilazossifenolo (p.f. 178-179°), scaldato brevemente con anidride acetica, dà un magma di pagliuzze giallo-verdastre, brillanti che purificate da benzolo fondono a 154-157° in un liquido torbo che diviene limpido a 164°. E' il composto della seguente costituzione :

$$C_6H_5CO.O.C_6H_4.N(:O){=}N.C_6H_3\begin{cases}OCOCH_3\\NO_2\end{cases}$$

trov. %: N 9,93.

per $C_{21}H_{15}O_7N_3$ calc. : 9,97.

Diacetilderivato dell'o-o'-diossiazobenzolo.

Si fa bollire per tre ore l'o-o'-diossiazobenzolo con 5 volte il suo peso di anidride acetica; a freddo si formano pagliuzze lucenti rosso-aranciate del diacetilderivato, che si cristallizzano da benzolo, in cui è molto solubile. Fonde a 150°:

trov. %: N 9,43.

per $C_{16}H_{14}O_4N_2$ calc. : 9,40.

La soluzione del composto, gr. 1,5 in 25 cc. acido acetico, trattata con 4 cc. perhydrol, dopo essere stata 9 giorni a 60-70° e infine 3 ore a 100°, è un poco schiarita; però diluendo con acqua, e cristallizzando da benzolo, dai fiocchi arancioni separatisi insieme ad un poco di resina, si hanno aghetti fondenti a 145°, che con una seconda purificazione, fondono a 150°:

trov. %: H 5,20; C 64,22.

per $C_{16}H_{14}O_4N_2$ calc. : 4,73; 64,40.

Non siamo quindi riusciti a trasformare nel corrispondente azossicomposto il nostro acetilderivato. Riesce invece l'ossidazione partendo dal già noto dibenzoilderivato dell'orto-azofenolo (p.f. 171°):

Dibenzoilderivato dell'o-o'-azossifenolo.

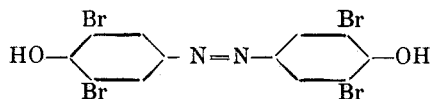
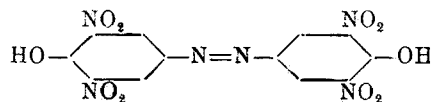
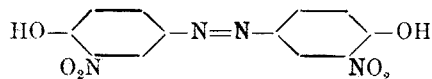
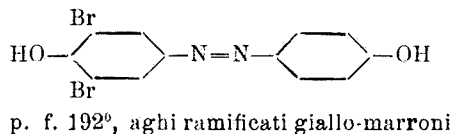
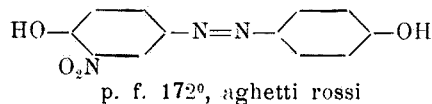
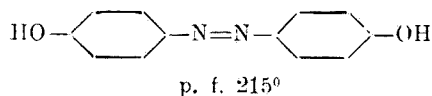
Si sciolgono gr. 0,2 di dibenzoilderivato dell'o-azofenolo in 50 cc. acido acetico e si aggiungono 5 cc. perhydrol. Dopo qualche giorno mantenendo la temperatura a circa 50°, il liquido schiarisce in modo

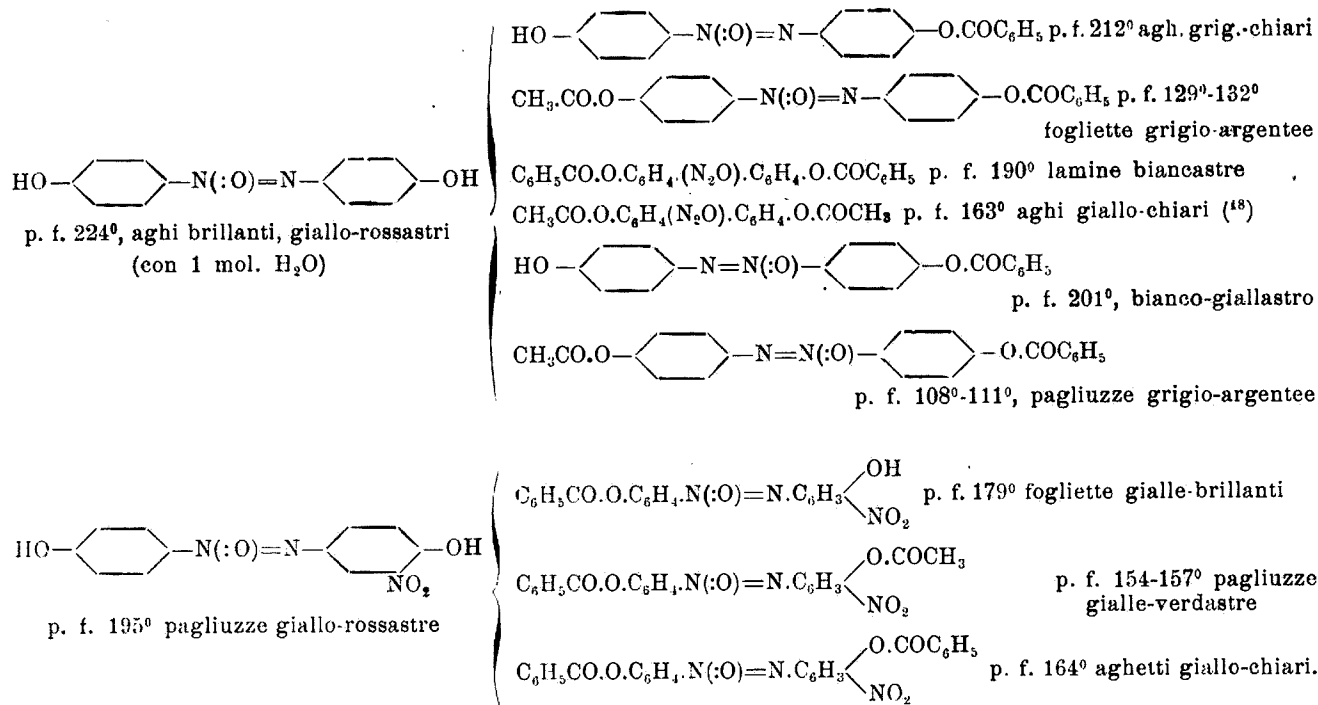
visibile. Gradatamente il colore diviene giallo-chiaro, ciò che si raggiunge dopo una ventina di giorni. Evaporando su vetro da orologio si separano aghi giallo-chiari che fondono a 105-109°. Il prodotto è poco solubile in acido acetico e in benzolo; dall'alcool, in cui è facilmente solubile, si separa in cristalli duri gialli splendenti a p.f. 108-109° in un liquido rosso.

trov. °/₀ : H 4,64; C 70,91.

per $C_{26}H_{18}O_5N_2$ calc. : 4,14; 71,22.

Con potassa alcoolica si saponifica; si ottiene un composto solubile negli idrati con colore rosso che, come il già noto o-o'-diossiazossibenzolo, fonde a 154°.

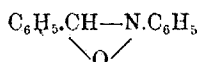
Per maggior comprensione riportiamo qui una tabella dei derivati del p-azofenolo e dei loro eteri acilici noti:

HO—⟨ ⟩—N=N—⟨ ⟩—OH p. f. 215°	HO.C_6H_4.N_2.C_6H_4.O.COC_6H_5 p. f. 235° giallo arancio C_6H_5CO.O.C_6H_4.N_2.C_6H_4.O.COC_6H_5 p. f. 210°,5-211°,5 fogl. giallo-ros.tre ([13]) CH_3.CO.O.C_6H_4.N_2.C_6H_4.O.COCH_3 p. f. 198°-199° aghetti gialli ([14]) CH_3CO.O.C_6H_4.N_2.C_6H_4.O.COC_6H_5 p. f. 134° lamine giallo-chiare
HO—⟨ ⟩—N=N—⟨ ⟩—OH (O_2N) p. f. 172°, aghetti rossi	HO, O_2N > C_6H_3.N_2.C_6H_4.O.COC_6H_5 p. f. 176° rosso-marrone
HO—⟨ ⟩—N=N—⟨ ⟩—OH (Br, Br) p. f. 192°, aghi ramificati giallo-marroni	HO, Br_2 > C_6H_2.N_2.C_6H_4.O.CO.C_6H_5 p. f. 169° aghetti giallo-dorati
HO—⟨ ⟩—N=N—⟨ ⟩—OH (O_2N, NO_2)	p. f. 240°, cristalli giallo-verdastri ([15])
HO—⟨ ⟩—N=N—⟨ ⟩—OH (NO_2, NO_2, NO_2, NO_2)	p. f. 230°, cristalli gialli ([16])
HO—⟨ ⟩—N=N—⟨ ⟩—OH (Br, Br, Br, Br)	p. f. 252° ([17])

([13]) *Willstätter, Benz.*, Ber., **40**, 1583 (1907). ([14]) *Willstätter, Benz.* Ber., **40**, 1583 (1907); p. f. 193°. *Fichter, Jaeck*, Helvetica Acta, **4**, 1000 (1921). ([15]) *Robertson*, J. Chem. Soc., **103**, 1476 (1913). ([16]) *Robertson*, J. Chem. Soc., **103**, 1476 (1913). ([17]) *Robertson*, J. Chem. Soc., **103**, 1477 (1913).

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica della R. Università.

([18]) *Wohl*, Ber., **36**, 4150 (1903).

BIGIAVI Dino. — Di una osservazione di J. Barsilowski circa l'azione delle aldeidi sopra gli azocomposti.

In una nota recente, E. Bamberger [1] rende conto di ricerche eseguite con un suo assistente già nel 1894, in seguito alle quali risultava che il preteso composto:

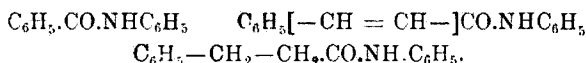
$$\underbrace{C_6H_5.CH—N.C_6H_5}_{O}$$

ottenuto da Barsilowski [2], tenendo per qualche ora a 200-210° quantità circa equimolecolari di azobenzolo e benzaldeide, non era altro che benzanilide. Pregato a suo tempo dal prof. Bamberger di ripetere l'esperienza non ho avuto altro che confermare le sue conclusioni.

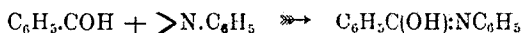
A gr. 4,5 di azobenzolo in tubo di vetro si aggiungono gr. 3 di aldeide benzoica che scioglie già a temperatura ordinaria l'azobenzolo; si chiude il tubo alla fiamma e si scalda per tre ore a 200-210°. Dopo questo tempo, raffreddando, si ha una massa peciosa nera, che racchiude delle pagliuzze lucenti e dei cristalli di azobenzolo; fonde intorno a 100° e odora intensamente di benzaldeide: si elimina in corrente di vapore azoderivato e aldeide, e nel residuo della distillazione si estrae ripetutamente con acqua bollente la benzanilide, che a freddo si separa in pagliuzze biancastre fondenti a 155-160°; si purificano sciogliendole in etere, trattando la soluzione con nero animale, e concentrando il filtrato: pagliuzze lucenti bianche fondenti a 161-163°. Il rendimento della reazione però è molto piccolo.

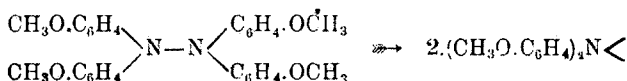
Durante la ricerca di identificazione della benzanilide ho notato un fatto singolare: questa sostanza, bollita per tre ore con acido solforico (10 parti in peso) diluito al 10 %, non viene altro che pochissimo idrolizzata: la reazione di Runge sul filtrato, reso alcalino a freddo con carbonato sodico, è stata assai debole; l'anilide indisciolta in un volume di liquido che coi lavaggi è di circa 100 cc. per 0,5 di composto è un poco più del 90 % di quella primitiva. In modo analogo si comporta la cinnamanilide $C_6H_5.CH=CH.CO.NHC_6H_5$ che differisce dalla benzanilide per l'inserzione del gruppo —CH = CH— ; essa anzi dopo tre ore

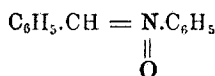
(1) Ber., 57, 4085 (1924). (2) Jahresbericht, 44, 1042 (1891); Bull. soc. chim., [3], 6, 888 (1891).

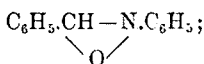
nelle medesime condizioni non ha dato la reazione di Runge. Entrambe queste anilidi invece vengono facilmente saponificate dagli idrati alcalini diluiti. Comportamento del tutto opposto presenta la idrocinnamanilide $C_6H_5.CH_2-CH_2.CO.NHC_6H_5$ che dall'anilide dell'acido benzoico differisce per il gruppo $-CH_2-CH_2-$ che appunto in molti casi fa interrompere le analogie fra i composti che ne differiscono:

$$C_6H_5.CO.NHC_6H_5 \qquad C_6H_5[-CH=CH-]CO.NHC_6H_5$$
$$C_6H_5-CH_2-CH_2.CO.NH.C_6H_5.$$

Nella reazione di Barsilowski bisogna ammettere che l'azobenzolo sotto l'azione della temperatura elevata, spezzi per metà la sua molecola, come in una reazione di dissociazione, e il radicale $C_6H_5.N=$ si addizioni all'aldeide per dare l'anilide:

$$C_6H_5.COH + {>}N.C_6H_5 \twoheadrightarrow C_6H_5C(OH){:}NC_6H_5$$

Si hanno altri esempi nella letteratura di dissociazioni di questo tipo: è noto lo sdoppiamento del trifenilmetano in due molecole del radicale libero trifenilmetile; ma esistono anche dissociazioni di composti aromatici fra due azoti contigui nelle tetra-arilidrazine ([3]), in alcune delle quali (quelle con sostituenti come CH_3-, CH_3O-) già a temperatura ordinaria, o verso 60-90° ha luogo la dissociazione:

$$\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4 \diagdown & & \diagup C_6H_4.OCH_3 \\ & N-N & \\ CH_3O.C_6H_4 \diagup & & \diagdown C_6H_4.OCH_3 \end{matrix} \twoheadrightarrow 2.(CH_3O.C_6H_4)_2N{<}$$

Si può pensare come poco probabile che nella reazione fra il radicale $C_6H_5N=$ e la benzaldeide, si formi in un primo tempo l'etere N—fenilico della benzaldossima, al quale ora si attribuisce la struttura determinata da Angeli:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH = N.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad O \end{matrix}$$

invece di quella che appare nel lavoro di Barsilowski:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH-N.C_6H_5; \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$$

([3]) *Wieland*, « Die Hydrazine », pag. 71. Stuttgart. (1913).

e che questa sostanza successivamente si trasformi nell'isomera benzanilide ([1]). Bisognerebbe pertanto ammettere che prima avvenisse la migrazione dell' ossigeno dal carbonio (dell' aldeide) all' azoto: ora esempi di questo tipo di reazioni non sono conosciuti, mentre invece sono numerosi gli esempi di migrazione dell'ossigeno dall'azoto al carbonio contiguo.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica della R. Università.

VANZETTI B. L. — Sopra alcuni derivati dal veratrolo e della metil-vaniglina. - Nota I.

Nella prima Memoria « sull'Olivile », pubblicata dalla R. Accademia dei Lincei, alcuni anni or sono, in unione al mio compianto Maestro G. Koerner ([1]), è contenuto un cenno sopra alcuni prodotti che si ottengono per l'ossidazione dei derivati metilati, o etilati dell'isolivile, sulla cui costituzione non s'era potuto dire l'ultima parola. Due di questi corpi, di cui uno è chimicamente inerte e l'altro à carattere acido, avevano specialmente attratta la nostra attenzione, come quelli che avrebbero dovuto chiarirci, con la conoscenza della loro costituzione, il meccanismo della trasformazione, che dall'olivile portava al suo isomero. Io avevo fin da allora immaginato ed intrapreso tutta una serie di ricerche, con lo scopo di tentare la sintesi diretta di quei due corpi, la cui composizione, grandezza molecolare, contenuto in metossili, mi eran perfettamente noti, in seguito ad un gran numero di determinazioni accuratissime da me eseguite in quel tempo, e sulla cui costituzione credevo di essermi fatta ormai un' idea abbastanza chiara.

Fu così che in una breve nota « su alcuni derivati della metilvanillina » ([2]) alcun tempo dopo descrissi alcuni tentativi da me fatti per

([1]) È però da osservarsi che l'etere fenilico della benzaldossima **già prima** di 200° è completamente decomposto, dando origine insieme a nitrosobenzolo, benzaldeide. benzilidenanilina anche a benzanilide. (*Alessandri*, questa Gazzetta, **51**, 76 [1921]; *Staudinger* e *Miescher* Helvetica chim. acta, **2**, 554, [1919]).

([1]) *Ricerche sopra l'Olivile:* Memorie della R. Accad. Lincei, (1911). ([2]) Rend. Accad. Lincei, **24**, 467 (1915).

ottenere l'acido veratrilico dal veratrile e con altri processi sintetici; mentre mi riservavo di pubblicare per esteso, in seguito, alcuni dati riferentisi ai composti: veratrile, veratroino (analoghi a benzile, benzoina) ed altri che avevo avuto occasione di preparare e di studiare a Padova, di confronto con i derivati del benzile, non solo, ma pure dell'anisile, del piperile ecc.

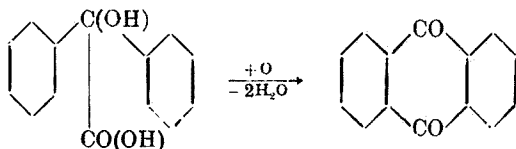
La relazione tra questo lavoro e le ricerche sull'olivile, dovute abbandonare nel mio passaggio a Padova, si spiegano col fatto che mi era parso di intravedere, nella trasformazione dei derivati dell'olivile in quelli dell' isolivile, una trasposizione analoga a quella pinacolina, o meglio a quella benzilica.

L'ultima parola sul meccanismo delle trasposizioni pinacolina e benzilica, pure tanto studiate anche in questi ultimi anni, non è ancor detta; e invero il processo non sempre si presenta in maniera così semplice, come a tutta prima potrebbe apparire; il campo resta dunque aperto alle induzioni ed allo sperimento ([3]).

Il lavoro fu ora ripreso da me, in collaborazione con qualche allivo, allo scopo di completare i dati mancanti e sopratutto di portare nuovi elementi sperimentali alla conoscenza di una curiosa trasposizione verificatasi nel derivato veratrilico, alla cui interpretazione credo di essere arrivato di primo acchito. Si tratta della formazione, dall'acido veratrilico preparato da me per la prima volta, di un composto stabilis-

([3]) Per la ricca letteratura su tali trasposizioni vedi ad es.: *J. v. Liebig*, Ann., **25**, 25 (1838); *Zinin*, Ann., **31**, 329 (1839); *E. Fischer*, Ber., **14**, 326 (1881); *C. Liebermann* e *J. Homeyer*, Ber., **12**, 1975 (1879); *M. Boesler*, Ber., **14**, 329 (1881); *E. Erlenmeyer Sen.*, Ber., **14**, 322 (1881); *Weise*, Ann. **248** (1888); *C. Graebe* e *P. Juillard*, Ann., **247**, 214 (1888); Ber., **21**, 2003 (1888); *Hoogewerff* e *van Dorp.*, Rec., **9**, 225 (1890); *M. Marx*, Ann., **263**, 255 (1891); *H. Klinger*, Ber., **19**, 1862 (1886); *Biltz* e *Wienands*, Ann., **308**, 11 (1889); *Beckmann* e *Paul*, Ann., **266**, 23 (1891); *Klimont*, Diss., Heidelberg (1891); *H. v. Liebig*, Ber., **41**, 1644 (1908); v. inoltre le numerose pubblicazioni di *Tiffeneau* e collaboratori: Ann. Chim., **10**, 373 (1907), nei Bull. di Parigi, dal 1907 ad oggi, in C. R. e in Rev. Gén. de Sc., **18**, 587; *J. U. Nef*, Ann., **298**, 372 (1897); **308**, 286 (1899); *Schroeter*, Ber., **42**, 2344 (1909); *Schlenk* e *Thal*, Ber., **46**, 2850 (1813); *P. J. Montagne*, Rec., **24**, 105 (1905); 413 (1906); Ber., **51**, 1479, 1482 (1918); *H. Meerwein*, Ann., **376**, 152 (1910); **396**, 200 (1913); **419**, 921 (1919); e più recenti: *Ben H Nicolet* e *J. J. Pelc*, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 935 (1921); *H. Staudinger*, Helv. Chim. Acta, **4**, 334 (1921); **5**, 703 (1922); *A. Binkert*, Diss. (1923); *A. Lachman*, J. Amer. Chem. Soc., **44**, 330 (1922); **45**, 1509, 1522, 2361 (1923); **46**, 779 (1924); *G. Scheuing*, Ber., **56**, I, 252 (1923); **57**, I, 1963 (1924); Ann., **440**, 72 (1924); *A. Schoenberg*, Ber., 55, 1174 (1922); 56, II, 1638 (1923); **57**, 1396 (1924); **58**, 235 (1925).....

simo, al quale avevo attribuito la costituzione di un corpo a nucleo condensato — fenantrenchinone, o antrachinone — secondo la reazione ossidativa, per es.:

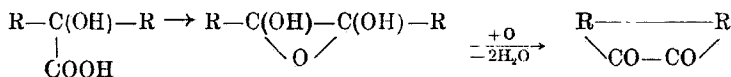
C(OH) CO(OH) $\xrightarrow[-2H_2O]{+O}$ CO CO

Nella nota del 1915 (l. c.) scrivevo testualmente: « Parrebbe trattarsi del fenantrenchinone, o dell'antrachinone corrispondente (2-3, 6-7-tetrametossiantrachinone), più probabilmente del secondo, perchè non si à con o-fenilendiammina la nota reazione delle chinossaline; è inoltre da notarsi che per ossidazione (eseguita su piccole quantità) non si è ottenuto l'acido deidroveratrico corrispondente, noto; e, d'altra parte, il composto è assolutamente indifferente all'azione dell' SO_2 e dei bisolfiti alcalini » e mi proponevo allora di cercare l'analogo nella resina rossa, che si ottiene dalla scomposizione termica dell'acido benzoico.

La detta sostanza fu da me descritta come cristallina, dall'aspetto dell'azobenzolo (giallo-aranciato); insolubile nell'acqua e nelle soluzioni alcaline fredde, o calde; solubile nei solventi organici; sublimabile. Ricristallizza dall'acido acetico glac. in aghetti rosso-bruni (granato), i quali alla temperatura di 110-120° si trasformano nelle pagliuzze giallo-aranciate (monocline). sopra descritte, che fondono a 198°. Con ac. solforico dà reazioni colorate analoghe a quelle dei derivati veratrilici. Nella sparsa letteratura sui fenantrenchinoni e antrachinoni ossimetilati si riscontrano alcuni caratteri analoghi a quelli del corpo in questione. In genere si osserva che i derivati del fenantrenchinone (tre dimetossi-conosciuti) dànno cristalli rosso scuri da acido acetico, o da etere, mentre i corrispondenti antrachinonici (nove dimetossi-, tre trimetossi- e almeno un tetrametossi- conosciuti) dànno con i solventi organici sempre cristalli gialli, giallo-citrini e tutt'al più giallo aranciati; tali differenze tra i rappresentanti dei due gruppi sono in armonia con la diversa funzione chinonica dei due nuclei (1).

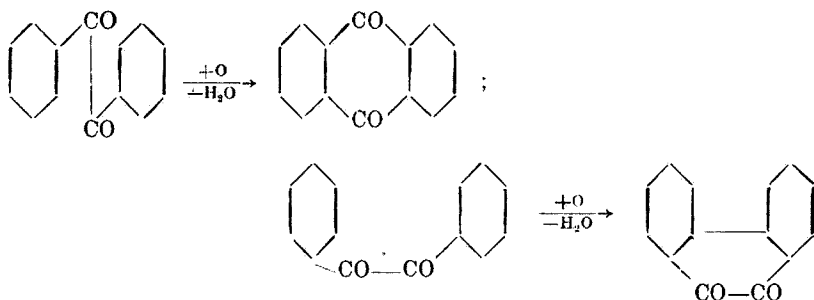
Dato la scarsità del prodotto ottenuto e la difficoltà di prepararne dell'altro, dopo averne fatta l'analisi elementare, che ne conferma la com-

(1) *W. H. Bentley* e *Ch. Weizmann* nei loro recenti studi sugli antrachinoni poterono fare la sintesi di un tetrametossiantrachinone — forse l'1-2,6-7 — partendo da acido emipinico e veratrolo (J. Chem. Soc., 93. 437 [1908]).

posizione e averne provata l'ossidazione, come sopra detto, anzichè tentarne l'identificazione con azioni energiche, riduttive, ossidative, ecc., preferii cercare una via di sintesi, fosse pure lunga, utilizzando prodotti più facilmente accessibili ed esplorando così un campo più vasto ed interessante di reazioni. Su questo punto spero di poter riferire tra breve in modo esauriente e mi limito per ora a notare, come ebbi occasione di esporre in una seduta del recente Congresso di Palermo, come sia più facile prevedere, per il caso in questione, la formazione di una molecola antrachinonica, partendo da un acido benzilico, che non di una fenantrenchinonica, la quale richiederebbe una trasposizione opposta a quella benzilica, per es.:

$$R{-}C(OH)(COOH){-}R \rightarrow R{-}C(OH){-}C(OH){-}R \ (\text{ponte } O) \xrightarrow[-2H_2O]{+O} R{-}R \ ({-}CO{-}CO{-})$$

mentre dal benzile è possibile così l'una come l'altra condensazione:

CO ... CO $\xrightarrow[-H_2O]{+O}$ CO ... CO ;

CO—CO $\xrightarrow[-H_2O]{+O}$ CO—CO

Ora non è detto che tale trasposizione inversa non possa qui verificarsi, come in altri casi, ma è logico che si tenti da prima di spiegare le cose nel modo più semplice.

Mi occuperò quì pertanto di quei derivati del veratrolo, che ebbi occasione di preparare e di studiare ampiamente, anche se taluno fu già sommariamente descritto altrove ([5]).

La *metilvaniglina* per la preparazione del veratrile e derivati fu da me ottenuta dalla vaniglina commerciale per metilazione esauriente mediante metilato sodico in soluzione metilalcolica.

([5]) **Cfr. per veratrile e veratroino:** *P. Fritsch,* Sinthese in der Isochinolinreihe, **Ann., 329**, 37-65 (1903); **per il veratrofenone:** *Schroeter,* Ber., **42**, 2344 e 3356 (1909).

Veratroino (Tetrametossi-3-4,3'-4'-benzoina) $(OCH_3)_2C_6H_3.CO.CH(OH).C_6H_3(OCH_3)_2$. 5 gr. di aldeide metilvaniglica (veratrica) con 10 di alcool e 5 di acqua si fanno bollire a ricadere, in presenza di un gr. di KCN. Dopo un paio d'ore si aggiunge ancora un gr. di cianuro e si ripete l'ebollizione. Al raffreddamento non si forma un precipitato cristallino, come avviene per la benzoina, l'anisoina, la piperonoina ecc., ma si separa un olio denso, leggermente ambrato, che per ossidazione adatta si trasforma quantitativamente in veratrile. Tutti i tentativi fatti per avere la veratroina allo stato cristallino sono falliti; non valse l'azione di solventi, di basse temperature, di trattamenti meccanici, di tempo. Nel dubbio che il prodotto preparato direttamente contenesse qualche impurezza, ne preparai alquanto per riduzione del veratrile puro da esso ottenuto (lim. di ferro 1 a 2; 6 di ac. acet. al 95 %; far bollire e separare); le due operazioni reciproche si compiono in modo quantitativo, con tutta facilità; ma la veratroina si separa sempre allo stato liquido. All'analisi si ebbe:

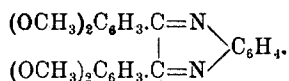
trov. %: C 64,93 ; H 6,11
per $C_{18}H_{20}O_6$ calc. : C 65,06 ; 6,02

Veratrile (Tetrametossi-3-4,3'-4'-benzile) $(OCH_3)_2C_6H_3.CO.CO.C_6H_3(OCH_3)_2$. Si ottiene in modo quantitativo ossidando il veratroino, sopra descritto, con sale ramico in soluzione alcalina; si presta benissimo la soluzione di Fehling. Il veratrile così formatosi si separa dalla soluzione acquosa in cui è insolubile. L'ossidazione della massa di veratroina si continua fino a che la soluzione acquosa rimane permanentemente colorata in azzurro, a ebollizione. Con questo mezzo di ossidazione non si arriva più in là del veratrile e non si ànno fastidiose reazioni secondarie; e mi sembra in ogni caso preferibile all'ossidazione con acido nitrico. (Che prodotti di ossidazione secondarî non si formino, mediante il sale ramico ò potuto constatare inoltre anche per la trasformazione bonzoina-benzile). Una ricristallizzazione dall'alcool bollente, o dal benzolo, rende puro il benzile, il quale si presenta allora in bellissimi aghetti brillanti, di un giallo-oro, simili a quelli dell'anisile. Privo di odore, si fonde a 223° [6], senza subire scomposizione sensibile. In alcool freddo è poco solubile, praticamente insolubile in etere; in ciò si distingue nettamente dal benzile. L'analisi organica eseguita in tubo aperto, in corrente di ossigeno, diede (media di tre analisi):

trov. %: 65,23 ; H 5,71
per $C_{18}H_{18}O_6$ calc. : 65,46 ; 5,45

[6] *Staudinger* parla di veratrile a p. f. 214° (?), v. Chem. Zentr., 3, 134 (1921).

Veratrile con o-fenilendiammina (Diveratrochinossalina):

$$\begin{array}{l}(OCH_3)_2C_6H_3.C{=}N\diagdown \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad C_6H_4. \\ (OCH_3)_2C_6H_3.C{=}N\diagup\end{array}$$

Il veratrile, quale dicetone avente i due carbonili vicini, può combinarsi con una diammina aromatica, avente i residui ammoniacali in posizioni « orto » ([7]). La reazione di condensazione avviene con tutta facilità, ponendo a scaldare a b. m. il veratrile con la quantità necessaria di base in alcool, in apparecchio munito di refrigerante a riflusso, per alcune ore (4). La soluzione fu resa leggérmente alcalina mediante KOH. La massa cristallina, separata, fornisce, per ricristallizzazione dall'alcool, dei cristallini tabulari, giallo-aranciati, fondenti a 198,5-199° (in app. Roth). All'analisi diede:

trov. %: N 7,03.
per $C_{24}H_{22}O_4N_2$ calc. : 6,94.

Veratrile con idrossilammina. Gr. 2 di veratrile furono posti a b. m. durante un paio d'ore, con gr. 1,5 di cloridrato della base e 2-3 gocce di ac. cloridrico diluito. Il prodotto formatosi fu lavato con acqua bollente e ricristallizzato da benzene, dal quale si ottengono piccole druse cristalline, il cui punto di fusione è circa 110-113°. Non fu analizzato, per cui non si può dire nulla di preciso sulla sua composizione e costituzione.

Acido veratrilico (3-4,3'-4'-tetrametossibenzilico) $(OCH_3)_2C_6H_3.C(OH)$. COOH.

1) Azione di KOH acquosa in corrente d'aria. — Sec. *Klinger* ([8]), se si riscalda in corrente d'aria la benzoina (15) con KOH (20) e acqua (250-300), dopo 5-6 ore tutto è passato in soluzione e dopo lavaggio con etere si può precipitarne con HCl l'acido benzilico. Analogamente, con anisile e KOH in corrente d'aria si può ottenere acido anisilico ([9]). Col veratroino, da me preparato espressamente allo stato di massima purezza, questa semplice trasformazione non si avvera neppure dopo 15 ore di riscaldamento, nè meno dopo l'aggiunta di altrettanta potassa. Un'ossidazione parziale si è tuttavia effettuata, perchè tutto il veratroino s'è convertito in una massa microcristallina gialliccia, facilmente riconoscibile per veratrile. La trasformazione in veratrile è quantitativa, ma giunta a tal punto si arresta. Dalla soluzione infatti non si separò alcuna traccia di acido organico.

([7]) Per il benzile, v. *O. Hinsberg* e *F. Koenig*, Ber., 27, 2181 (1894). ([8]) Ber., 19, 1868 (1886). ([9]) *Biltz* e *Wienands*, Ann., 308, 11 (1889).

2) *Veratrile con KOH acquosa o alcoolica.* — Secondo la prescrizione di *M. Marx* ([10]) se si scalda una parte di esametossibenzile con una di KOH in 20 d'acqua per 6 ore, tutto il benzile passa in soluzione; questa, raffreddata, estratta con etere e sottoposta all'azione dell'ac. cloridrico, lascia depositare, con un rendimento pressochè quantitativo, l'acido esametossibenzilico, il quale facilmente si purifica. Col veratrile il metodo non è applicabile, perchè neppure dopo 20 ore di ebollizione esso accenna a disciogliersi. Occorre aggiungere alla potassa acquosa dell'alcool in quantità rilevante ed insistere nel riscaldamento, perchè tale soluzione abbia luogo ed allora dalla soluzione acquosa che se ne ricava si può separare una certa quantità di acido veratrilico, cristallizzato in piccoli mammelloni bianchi, fondenti a 85° ca. Insieme con l'acido veratrilico si forma però sempre un po' di acido veratrico.

3) *Veratrile con KOH fusione.* — Se si riscalda a 150° del benzile con KOH fusa in pochissima acqua, si ottiene in pochi secondi la trasformazione visibile (la massa oleosa bruna si fa improvvisamente gialla cristallina) del benzile in acido benzilico, il quale si può separare, mediante ac. cloridrico dil., in maniera quasi quantitativa, bianchissimo, contenente solo esigue quantità di ac. benzoico. Invece di KOH a fus. si può anche adoperare un soluto alcolico dell'alcali e la trasformazione si completa con un'ebollizione di poche ore a b. m. a riflusso. Risultati analoghi si possono ottenere (ed io stesso l'ò controllato) con ogni facilità anche dall'anisile e dal piperile. Col veratrile le cose sono invece un po' più complicate. Se non si eleva la temperatura al di là di 150°, all'inizio della reazione l'attacco da parte dell'alcali fuso al dicetone, procede molto lentamente. Occorre elevare la temperatura al di là di 175° affinchè la massa diventi in breve pastosa bruna e poi d'un tratto giallastra e più consistente. A questo punto essa è trasformata in sale potassico solubile in acqua fredda e, scomposta mediante ac. cloridico dil. lascia separare un acido in fiocchi quasi bianchi, i quali tendono a trasformarsi poco a poco, almeno in parte, in cristallini. Se essi vengono riscaldati in seno al liquido acquoso, si mostrano pochissimo solubili e presso all'ebollizione si fanno decisamente oleosi, convertendosi tutta la massa in una goccia densa, opaca di sostanza fusa. Col raffreddamento la massa indurisce, mentre quel po' che è passato in soluzione si depone in fiocchetti cristallini bianchi. L'acido cristallizzato che se ne separa è costituito da due forme cristalline, apparentemente diverse, le quali fondono entrambe a 180° ca. e rispondono alle proprietà dell'acido veratrico, mentre l'acido veratrilico, in piccola quantità, si trova nelle

([10]) Ann., 263, 225 (1891).

acque madri. Se invece la temperatura della massa alcalina fusa è tale da aversi immediata fusione del veratrile (>234°), si nota un forte inbrunimento, con sviluppo di vapori acri, in cui sembra trovarsi del veratrolo; poi, rapidamente una gran parte della massa oleosa nerastra si rapprende in massa giallo-scura, pastoso-cristallina, che, raffreddata, si può scomporre mediante un acido. Se la soluzione à una certa concentrazione, si separa allora un olio bruno, dal quale cristallizzano, poco a poco, dei piccoli mammelloni bianchi di acido veratrilico, fondenti a 85° ca. A 105° ca. essi bollono, scomponendosi (disidratazione) e a 150° ca. imbruniscono. Queste forme mammellonari si possono avere anche dall'evaporazione lenta dei soluti acquoso-alcoolici dell'acido, mentre per il raffreddamento di dette soluzioni si depositano bellissimi aghi bianchi setacei disposti a sfera; questi contengono indubbiamente acqua combinata, mentre le forme mammellonari potrebbero essere l'acido anidro. Gli aghi analizzati diedero (media di due analisi):

trov. %: C 59,37; H 5,68

per $C_{18}H_{20}O_7.H_2O$ calc. : 59,01; 6,01

Essi fondono a < 68°, bollono scomponendosi a 105° ca. e presso 150° imbruniscono. Entrambe le forme sono pochissimo solubili in acqua fredda, un poco più nella calda e molto solubili in alcool.

L'acido veratrilico in soluzione acquosa mostra una certa suscettibilità all'ossidazione. Così se si ricristallizza bollendone a b. m. la soluzione acquoso-alcoolica con nero animale, si ottiene un prodotto puro bianchissimo, ma se si lasciano concentrare le soluzioni all'aria, esse si colorano in bruno e in fine si forma una resina rossa, la quale trascina con sè l'acido, che difficilmente si può separare da essa per la sola differenza di solubilità È appunto da questa resina che io ottenni il prodotto cristallino rosso da me descritto sommariamente nella nota sopra citata (v. pag. 164). L'acido veratrilico si altera anche se conservato allo stato solido; infatti i vecchi campioni, dopo un certo tempo si ritrovano opacati e non più così bianchi. Più volte ebbi anche l'impressione che esso subisse una lenta trasformazione in acido veratrico.

Dato lo scarso rendimento delle reazioni sopra riportate per la preparazione dell'acido veratrilico e sembrandomi degno di essere studiato un po' da vicino il comportamento anormale di esso e del veratrile, tentai di raggiungerne la preparazione per altra via, anche per avere una conferma sulla costituzione del detto acido. Preparai dunque del *Veratrofenone* (3-4,3'-4'-tetrametossibenzofenone) utilizzando la reazione di Friedel e Crafts e modificando di poco le prescrizioni di

Kostanecki e Tambor ([11]). La condensazione del veratrolo con cloruro di veratroile, in presenza di cloruro di Alluminio avviene con buon rendimento, se si à riguardo a tener ben agitata la mescolanza in solfuro di carbonio. Il *cloruro di veratroile* si ottiene con un rendimento molto elevato (> 90 %) e quasi puro, seguendo le prescrizioni degli stessi autori, dall'acido veratrico con pentacloruro di fosforo ([12]).

Nell'occasione feci pure alcuni tentativi di preparazione del veratrofenone applicando la sintesi di *Friedel e Crafts* ([13]) (fosgene e cloruro di alluminio) al veratrolo, ma con risultati poco incoraggianti. Egualmente vane risultarono le prove per far reagire l'acido veratrico con veratrolo in presenza di cloruro di zinco. Questa reazione, che si può applicare, sia pure con un rendimento modesto, alla coppia acido protocatechico-pirocatechina ([14]), non va più allorchè entrano in scena gli ossimetili (provato anche con acido veratrico e pirocatechina).

Il veratrofenone, ottenuto come sopra descritto, si fece reagire disciolto in poco benzene (5:3) sulla soluzione eterea di ioduro di metilmagnesio (CH_3I 30; Mg gram. 5; Etere anidro 50 cc.; a ricadere ed event. raffreddando). La reazione avviene con intorbidamento giallastro; si tien raffreddato; poi la massa si rapprende; si tratta con acqua fredda fino a scomposizione completa. Il liquido acquoso si separa dalla soluzione etereo-benzenica, e questa dopo concentrazione lascia cristallizzare lentamente il prodotto di sintesi:

3-4,3'-4'-tetrametossi-difenil-metilcarbinolo. — Ricristallizzato dall'alcool assoluto, si fonde a 95-96°. All'analisi diede (media di tre):

trov. %: C 67,65; H 6,62

per $C_{18}H_{22}O_5$ calc. : 67,92; 6,92

Questa sostanza, che mostra tendenza a perder acqua per trasformarsi nel corrispondente *etilene* α,α-*bisostituito,* avrebbe dovuto esser sottoposta ad un'ossidazione, con lo scopo di giungere all'acido veratrilico. Anche questa via però s'è mostrata poco adatta e fu abbandonata, tanto più che nel frattempo avevo potuto ottenere rendimenti migliori nell'ossidazione del veratrile.

([11]) Ber., 39, 4027 (1906). ([12]) Il *cloruro di veratroile* si può ottenere anche, sec. *H. Meyer* (v. Analyse ecc., ed. 1909, pag. 533), per azione del cloruro di tionile. Esso fonde a 71°, cristallizza in aghi bianchi radialmente disposti, è bene solubile a freddo in benzene, dal quale ricristallizza lentamente; in solfuro di carbonio s discioglie rapidamente a caldo; con ligroina (0,710) si discioglie a ebollizione e ne ricristallizza in aghi bianchissimi. Reagisce lentamente con l'acqua a freddo; se con essa si fa bollire, dapprima si fonde, venendo a galla in goccioline che reagiscono rapidamente e ne cristallizza l'acido veratrico. ([13]) Ber., 10, 1857 (1877). ([14]) V. la Pat. della Farbwerke di Hoechst (Friedl. 3, 272).

A questo punto erano giunte le mie ricerche sull'argomento nel 1915 e non erano state per anco pubblicate, allorchè fui in condizioni di riprenderle lo scorso anno, al fine di completarle, specialmente nei riguardi dell'acido veratrilico e della sostanza rossa, che è un prodotto della sua condensazione. Nel frattempo molte nuove pubblicazioni si sono seguite, frutto di nuova esperienza, da parte di vari autori e talune in contraddittorio, sopratutto intorno all' interpretazione della trasposizione benzilica. Perciò ho ritentato la preparazione dell'acido veratrilico dal veratrile, applicando il metodo di *Schoenberg* per il benzilico dal benzile e tenendo conto delle osservazioni di *Scheuing* e di *Lachman* [15]. In questa parte della ricerca ebbi a collaboratrice la sig.na laureanda M. Fontanarosa. Ripetemmo dapprima in varia guisa la preparazione dell'acido benzilico dal benzile:

1) Se ad una soluzione alcoolica di idrato sodico (alcool di 97 %) si aggiunge del benzile disciolto in etere e dopo fatta la mescolanza si riempie con altro etere il recipiente e lo si chiude per togliere il contatto dell'aria, lasciando il tutto in riposo per circa 12 ore, si osserva la formazione dell' intensa, caratteristica colorazione viola. Agitando il liquido con poca acqua (la quale assume tosto un intenso colore rosso vinoso, che all'aria però scompare rapidamente come quello del soluto etereo) e acidificatolo con ac. cloridrico dil., se ne ottiene dell'acido benzilico puro, esente di acido ac. benzoico, il rendimento però non supera il 50 %.

2) Gr. 4 di benzile in 80 cc. di etere ass.; aggiunto etilato potassico recente (1,6 di K in 16 cc. di alcool a 99,5 %), portato a 100 cc. con etere ass.: la soluzione rimane limpida per alcun tempo, poi s'intorbida e depone cristallini minuti di colore gialliccio; segue una più compatta deposizione di cristalli ramificati alle pareti. Il liquido, da prima bruno si è fatto azzurro-indaco intenso. Estratto dopo 20 ore con 50 cc. d'acqua, si possono ottenere da questa gr. 2,65 di ac. benzilico (66,25 % del teorico).

3) Ripetuta l'operazione con etilato sodico anzichè potassico, nelle identiche condizioni, il rendimento e di circa 50 %. Le colorazioni osservate sono pressochè le stesse.

4) Adoperando alcool a 97 %, anzichè alcool anidro, il rendimento sale di molto. Con etilato potassico si può dire che praticamente *tutto* il benzile s'è trasformato in acido benzilico. La colorazione del liquido è simile a quella delle altre operazioni, solo un po' meno intensa.

5) Come sotto (4), ma adoperando sodio invece di potassio, la soluzione assume un colore grigio-vinoso e il rendimento in acido

(15) l. c.

supera il 95 %. In quest'ultima operazione ci fu dato di osservare il fatto più caratteristico della trasformazione: la soluzione eterea del benzile, al primo contatto con la soluzione alcoolica dell'etilato, tende a colorarsi in viola, ma gli strati superiori, quelli a contatto con l'aria, si scolorano rapidamente, specie in seguito ad agitazione ([16]).

Comportamento del *Veratrile*: Il metodo dell'alcolato, come indicato per il benzile, non è applicabile al veratrile, anche per la sua insolubilità nell'etere. Se infatti si pone in un palloncino il veratrile, sospeso in etere anidro e vi si fa pervenire la soluzione alcoolica di alcolato potassico, si à solo una momentanea colorazione rosea, che rapidamente scompare e il veratrile dopo l'agitazione cade al fondo e non vi è segno di reazione. Messo a scaldare a b. m. (45°) per un'ora e mezza, si à una leggera colorazione bruna, ma il veratrile non accenna a passare in soluzione in quantità notevole. Al raffreddamento però sembra che qualche cosa di cristallino diverso si sia depositato sulle pareti del vetro. Svaporato a b. m. circa metà dell'etere, la reazione procede oltre lentamente (2 ore a b. m.). Dopo di che si ricupera il veratrile rimasto inalterato (38/100) e dalla soluzione acquosa si precipita l'acido formatosi, il quale si separa in forma oleosa, che lentamente si cristallizza. Ripreso con acqua alcoolica e carbone animale a. c., fornisce cristallini radiati, setacei, bianchissimi, che si fondono a 68°, il liquido incomincia a bollire a 105° e a temperatura più elevata s'imbruna, mostrando un comportamento identico a quello da me ottenuto per altre vie e descritto nelle pagine precedenti, *come acido veratrilico*.

In una prossima nota sarà descritto più ampiamente l'interessante prodotto neutro (antrachinone o fenantrechinone) fondente a 198° ed avrò allora occasione di descrivere i varî tentativi di sintesi condotti a termine.

Cagliari. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Agosto 1926.

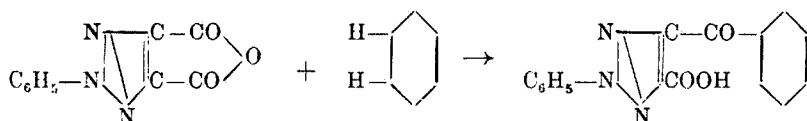
([16]) Per l'interpretazione del fenomeno e sull'esistenza dei derivati metallici intermedii v. le sopra riferite pubblicazioni di *Nef*, *Beckmann* e *Paul*, *Staudinger*, *Scheuing*, *Lachmann*, ecc.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

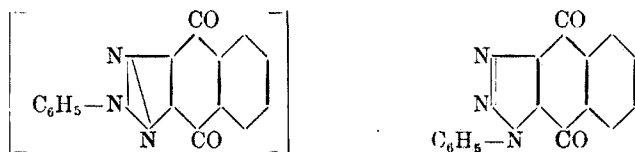
Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia„ - Corso Umberto I, 20 (Telefono 96-39).

BERETTA A. — Sull'acido 2-N-feniltriazolftalico: Derivati ossiidrici del 2-N-fenil (β-β) naftotriazolchinone. - Nota I.

Continuando lo studio dell'acido 2-N feniltriazolftalico, ho fatto reagire la sua anidride con il benzolo in presenza di cloruro di alluminio come prodotto della reazione ho potuto isolare l'acido 2-N-feniltriazol-4-benzochetone-5 carbonico formatosi in seguito alla seguente reazione:

N—C—CO / C_6H_5—N \ O / C—CO / N + H / H (benzolo) → N—C—CO—C_6H_5 / C_6H_5—N / COOH / N

Questo acido che è analogo dell'acido benzoilbenzoico, entra difficilmente in reazione ed anche con gli agenti condensati più energici come anidride fosforica, non riesce a chiudere il nucleo per dare origine al chinone corrispondente.

Questa reazione è stata eseguita collo scopo di giungere al 2-N-feni (β-β) naftotriazolchinone non ancora noto, per confrontarlo con l'1-N-fenil (β β) naftotriazolchinone della serie aziminica:

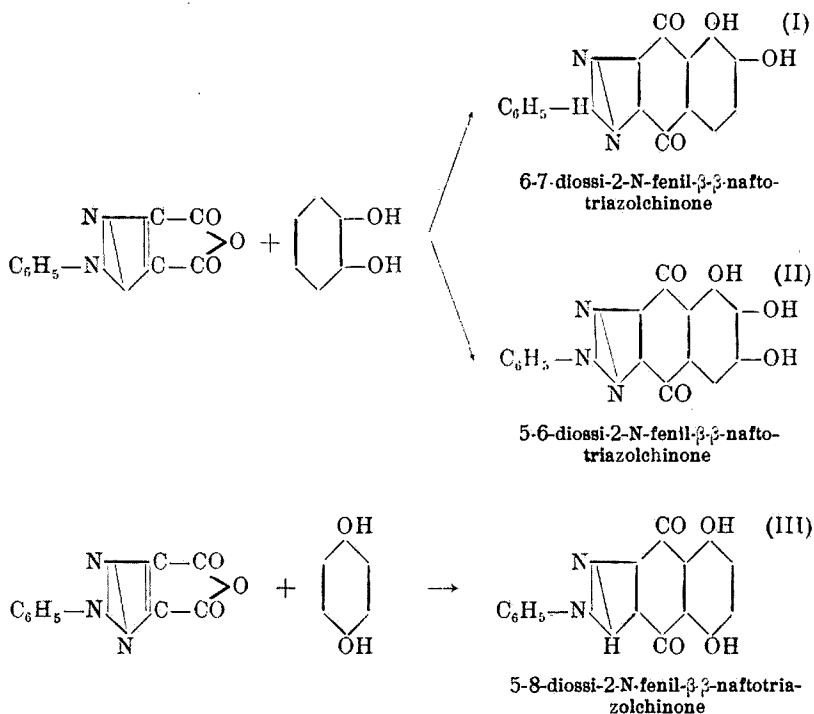
[N / C_6H_5—N / N — CO / CO] N / N / C_6H_5—N — CO / CO

ottenuto da Wolff [1] per azione della diazobenzolimide sull'α-naftochinone. Data però la grande difficoltà incontrata nel fare reagire questo corpo non è stato possibile giungere a risultati positivi. Sono invece praticamente accessibili i diossiderivati del 2-N-fenil (β-β) naftotriazolchinone; ad essi si può giungere con relativa facilità per condensazione dell'anidride 2-N feniltriazoftalica con pirocatechina e con idrochinone.

[1] Ann., 295, 25 (1897).

Le reazioni in questo caso procedono abbastanza regolarmente secondo lo shema seguente:

(I) 6-7-diossi-2-N-fenil-β-β-naftotriazolchinone

(II) 5-6-diossi-2-N-fenil-β-β-naftotriazolchinone

(III) 5-8-diossi-2-N-fenil-β-β-naftotriazolchinone

mostrando la grande analogia di comportamento tra questa anidride e l'anidride ftalica.

Questa analogia, già venne riscontrata a proposito della condensazione dell'anidride 2-N-fenil-triazolftalica colla resorcina, poichè, come è noto, come prodotto della reazione risulta la 2-N-feniltriazolfluoresceina le cui già note proprietà ([2]) la rassomiglidno molto alla fluoresceina ordinaria.

Mentre però l'andamento della reazione nella condensazione dell'anidride 2-N-feniltriazolftalica con pirocatechina, lascia teoricamente prevedere la formazione contemporanea dei due isomeri I e II; (come del resto si verifica con l'anidride ftalica; sintesi dell'alizarina e dell'istazarina ([3]); praticamente è stato isolato un solo prodotto di conden-

([2]) *Beretta A.*, questa Gazzetta, 55, 790 (1925). ([3]) Ber., 21, 2501, 2503; 35, 1780.

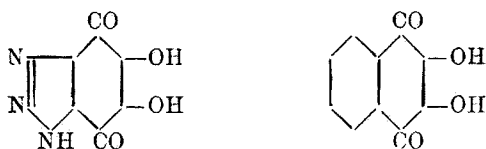
sazione. Delle due formule probabili, non è per ora possibile dare la preferenza ad alcuna; non è tuttavia da escludersi però il caso, che, operando in condizioni più favorevoli, sia praticamente possibile poter isolare i due corpi.

Nella reazione tra l'anidride 2-N-feniltriazolftalica e idrochinone, la formazione procede necessariamente colla formazione di un prodotto unico come nel caso della chinizarina, per cui il corpo risultante spetta indubbiamente la formula III corrispondente al 5-8-diossi 2-N-fenil (β-β) naftotriazolchinone.

I diossiderivati del 2-N fenil (β β) naftotriazolchinone sono sostanze giallo brune quasi insolubili negli ordinari solventi organici e di difficile purificazione. Si sciolgono negli idrati alcalini con colorazione dal giallo ranciato al rosso, e si precipitano da queste soluzioni per acidificazione con gli acidi minerali.

In acido solforico concentrato si sciolgono con colorazione giallo-bruna.

Questi corpi sono da paragonarsi ai corrispondenti analoghi alizarina, istazarina e chinizarina che derivano dal nucleo antracenico, ed un simile paragone è in stretta analogia colle osservazioni già dedotte da altri sperimentatori che già confrontarono il 5-6-diossibenzotriazolchinone con l' isonaftazarina:

```
         CO                     CO
N====  /  \  —OH          / \  /  \  —OH
||   |      |            |   |      |
N    |      |  —OH       |   |      |  —OH
  \ /  \  /               \ /  \  /
  NH    CO                      CO
```

poichè anche questi corpi hanno proprietà molto simili.

Mentre proseguo tutt'ora le ricerche su questi derivati il cui studio mi sembra molto interessante per le numerose reazioni cui dovrebbero dar luogo, anche per il loro comportamento colle fibre tessili nei confronti coi corrispondenti derivati dell'antrachinone, comunico fin d'ora che sto anche occupandomi della 2 N feniltriazolftalimide, dalla quale molto probabilmente colla reazione di Hoffmann sarà forse possibile giungere all'aminoacido corrispondente ed ottenere anche il derivato triazolico analogo dell' indaco.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con R. Massarotti e L. Scalia).

Acido 2-N.feniltriazol-4-benzocheton-5-carbonico. — In un pallone a largo collo munito di refrigerante ascendente con valvola a cloruro di calcio si riscaldano gr. 24,60 di anidride 2-N-feniltriazolftalica con 100 cc. di benzolo anidro esente da tiofene fino a soluzione. Dopo raffreddamento si aggiungono gr. 24 di cloruro di alluminio anidro e gradatamente si riscalda e b-m. fino a che è completamente cessato lo sviluppo di acido cloridrico. Si distilla in corrente di vapore l'eccesso di benzolo che non ha reagito la sostanza solida poco solubile in acqua raccolta a pompa e lavata con acqua è costituita in massima parte dal prodotto di condensazione. La sostanza grigia si purifica sciogliendola in una soluzione acquosa di carbonato sodico al 10 °/₀ dalla quale per aggiunta di acido cloridrico si separa l'acido triazolbenzochetoncarbonico.

Dopo l'estrazione con carbonato sodico, resta un piccolo residuo di color bianco sporco costituito in massima parte da impurezze di sali di alluminio mescolate ad una piccolissima quantità di un prodotto organico non ben caratterizzato e che molto probabilmente corrisponde alla difeniltriazolftalide.

L'acido triazolbenzochetoncarbonico, cristalizza dall'acqua nel cui solvente è molto solubile in bellissimi prismi bianchi in forma stellata e si fonde costante a 190°.

Seccato in stufa a 100° e sull'acido solforico nel vuoto i suoi dati analitici sono:

		C	H	N
	trov. °/₀	65,20;	3,47;	14,15
per $C_{16}H_{11}N_3O_3$	calc.	65.50;	3,70;	14,30

La chiusura del nucleo benzenico centrale di questo acido chetonico per giungere al 2-N-fenil-naftotriazolchinone tentata con acido solforico concentrato e anche con anidride fosforica, non è realizzabile.

5-6-(6-7)?-diossi-2-N-fenil-β-β-naftotriazolchinone. — Riscaldando su bagno di lega alla temperatura di 170-180° per tre ore e quindi per un'ora a 180-200°, gr. 2,5 di pirocatechina con gr. 14,5 di anidride 2 N fenil-triazolftalica in 75 cc. di acido solforico monoidrato si ottiene una sostanza di color bruno nerastro che rimane in sospensione colorando l'acido solforico in rosso bruno. Dopo diluizione con acqua si raccoglie la massa bruna a pompa e dopo averla lavata abbondantemente si purifica sciogliendola in soluzione di idrato sodico e precipitando con acido solforico o cloridrico. Il diossi-2.N.fenil-β-β-naftotriazolchinone si separa in queste condizioni sottoforma di una sostanza

fioccosa giallo bruna alquanto solubile nelle soluzioni alcaline. Il prodotto allo stato di sufficiente purezza per analisi è stato ottenuto per successive purificazioni passando per il suo sale di sodio. Seccato in stufa a 100-110° non varia di peso, riscaldato sopra i 360° si carbonizza senza fondere. I suoi dati analitici sono:

trov. °/₀ C 62,25; H 2,70; N 13,46
per $C_{16}N_9H_3O_4$ calc. 62,50; 2,90; 13,70

È insolubile negli ordinari solventi organici, anche alla sublimazione non accenna ad assumere una netta forma cristallina. Si scioglie negli idrati alcalini con colorazione intensamente giallo rossastra. Queste soluzioni vengono decolorate se si fanno bollire con polvere di zinco. In acido solforico concentrato è poco solubile colorando il liquido in bruno.

5-8-diossi-2-N-fenil-β-β-naftotriazolchinone. — Si ottiene come l' isomero precedentemente descritto ponendo a reagire nelle stesse condizioni della reazione soprascritta l'anidride 2-N-feniltriazolftalica con idrochinone.

Anche questo diossiderivato che manifesta caratteri e proprietà molto simili a quello su menzionato è insolubile negli ordinari solventi organici. Per la sua purificazione si è approfittato della discreta solubilità del suo sale di sodio in acqua dalle cui soluzioni si può ottenere in forma fioccosa per precipitazione con gli acidi minerali. Questa sostanza seccata in stufa a 100° si presenta come una polvere giallo bruna, che riscaldata sopra i 360° si carbonizza.

Seccata sull'acido solforico nel vuoto i suoi dati analitici sono:

trov. °/₀ N 13.28
per $C_{16}H_9N_3O_4$ calc. 13,70

Si scioglie negli idrati alcalini con colorazione rosso-scura. In acido solforico concetrato si scioglie con colorazione giallo-bruna.

Etere dimetilico dell'acido 2-N-feniltriazolftalico. — Si forma facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso anidro sulla soluzione in alcool metilico dell'acido 2-N-feniltriazolftalico. Gr. 15 di acido 2-N-feniltriazolftalico sciolto in alcool metilico si sottopongono per quattro ore ad una corrente di acido cloridrico gassoso. La soluzione limpida si diluisce con acqua e si neutralizza l'eccesso di acido con aggiunta di bicarbonato di sodio. Il prodotto bianco separatosi, raccolto a pompa e lavato viene cristallizzato dall'alcool dal cui solvente si separa in lunghi cristalli prismatici a p. f. 89°.

Seccato nel vuoto ed analizzato fornisce i seguenti dati analilici:

trov. °/₀ C 54,85; H 3,90; N 16,15
per $C_{12}H_{11}N_3O_4$ cale. 55,20; 4,20; 16,10

Etere dielitico. — È stato ottenuto nelle stesse condizioni del composto soprascritto, sostituendo all'alcool melilico alcool etilico; si separa dopo neutralizzazione con bicarbonato di sodio in forma oleosa che ben presto si solidifica per raffreddamento.

Cristallizza dall'alcool etilico diluito in aghi prismatici bianchi a p. f. 41-42°.

Seccato nel vuoto su acido solforico e analizzato ha dato i seguenti risultati:

trov. °/₀ N 14,34

per $C_{14}H_{15}N_3O_4$ calc. 14,50

Se si sciolgono gr. 10 di etere dietilico in alcool metilico anidro, e si aggiunge al liquido una soluzione satura di ammoniaca in alcool metilico operando a temperatura ordinaria; si nota dopo qualche tempo separarsi una sostanza in fini foglioline argentee molto rifrangenti costituite dalla diammite. Questa sostanza raccolta a pompa e lavata abbondantemente con alcool metilico, ricristallizzata dall'alcool fonde a 279°.

Seccata nel vuoto su acido solforico i suoi dati analitici sono:

trov. °/₀ N 30,14

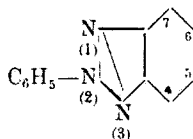
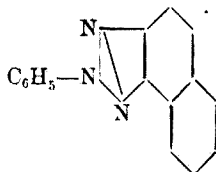
per $C_{10}H_9N_5O_2$ calc. 30,30

Non si è ancora potuto giungere alla ftamilide la quale dovrebbe originarsi per ebollizione di questa diammide con acqua o meglio con acqua acidulata con acido cloridrico.

Le ricerche su questi corpi, sono tutt'ora in corso di studio e mi auguro di poter presto ritornare sull'argomento.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Luglio 1926.

BERETTA A. — 2-N-fenilpseudoaziminochinolina.

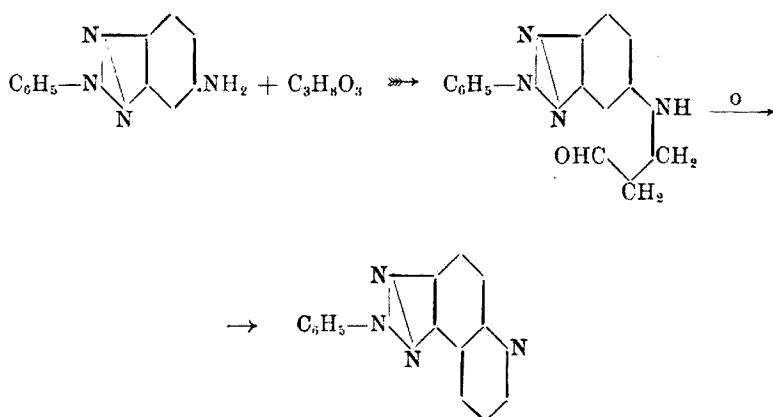
I 2.N.fenilpseudoaziminobenzoli, che si ottengono in generale per ossidazione degli o-aminoazocomposti, fanno parte come è noto di una serie di derivati eterociclici abbastanza numerosa e relativamente poco studiata, aventi come primo termine il 2·N·fenil·1·3·benzotriazolo [1]:

Mentre sono già da tempo noti i derivati contenenti il nucleo naftalinico in sostituzione dell'esagono benzenico condensato, come il 2-N-fenilpseudoaziminonaftalina (2-N-fenil-α-β-naftotriazolo) [2]:

nulla ancora si conosce su l'esistenza di nuclei eterociclici o-condensati triazolici, contenenti il nucleo chinolinico. Un primo rappresentante di questa nuova classe di corpi da designarsi col termine generico di pseudoaziminochinoline, si ottiene colla sintesi di Skraup sull'aminofenilbenzotriazolo.

È questo un primo esempio di applicazione di questa reazione alle amine primarie eterocicliche triazoliche. Per azione della glicerina in

(1) *Gattermann* e *Wichmann*, Ber., **21**, 1663 (1888); *Kehrmann* e *Messinger*, Ber., **25**, 991 (1882); *Bamberger* e *Hubner*, Ber., **26**, 3824; *Grandmougin*, J. Prack. Chem., **71**, 134 (1907); *F. H. Witt.*, Ber., **45**, 2383 (1912); *Werner* e *Stiasny*, Ber., **32**, 3271 (1889); *Cusmano*, questa Gazzetta, **51**, I, 72 (1912); *Charrier*, id., **52**, 268 (1922). (2) *Charrier G.*, questa Gazzetta, **54**, 650 (1924); Atti Acc. Lincei, **33**, I, 346 (1924); questa Gazzetta, **54**, 994 (1924); **56**, 191 (1926).

presenza di nitrobenzolo sul 5-amino-2.N.fenil-1.3.benzotriazolo, si forma una chinolina secondo lo schema :

N ; C_6H_5—N ; N ; .NH_2 + $C_3H_8O_3$ ⟶ N ; C_6H_5—N ; N ; NH ; OHC ; CH_2 ; CH_2 $\xrightarrow{O}$

⟶ N ; C_6H_5—N ; N ; N

alla quale è da assegnarsi la struttura angolare, ed è paragonabile alla β-naftochinolina che come è noto risulta dalla β-naftilamina

La struttura angolare per il 2.N.fenil.5.6.chinolintriazolo, è da presumersi dalla mobilità che mostra l'atomo di idrogeno occupante la posizione 4 nel nucleo del 5-amino-2.N.fenil-1.3.benzotriazolo; poichè, analogamente a quanto avviene per la β-naftilamina; per azione dei sali di fenildiazonio su questo corpo, si origina l'ortoaminoazocomposto di struttura ormai decisamente definita ([3]).

Il parallelismo delle due reazioni viene mostrato dallo schema che segue :

([3]) *Schmidt* e *Haghemböcker*, Ber., **54**, 2206 (1921); *Beretta A.*, **Ann. di Chim. Appl.**, **16**, 129 (1926).

H_2N—

$C_6H_5N_2Cl$ + → C_6H_5—N=N— H_2N— $\xrightarrow{O}$

→ C_6H_5—N N N

$C_6H_5N_2Cl$ + H_2N— N N N—C_6H_5 → C_6H_5—N=N— H_2N— N N N—C_6H_5 $\xrightarrow{O}$

→ C_6H_5—N N N N N N—C_6H_5

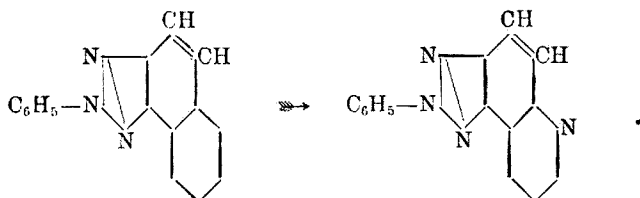
Mentre una soddisfacente dimostrazione, da ritenersi definitiva a conferma della formula angolare per il 2-N-fenil-5-6-chinolintriazolo ([1]) si desume dal fatto che per decomposizione ossidativa, si giunge all'acido dicarbonico secondo lo schema:

CH N CH C_6H_5—N N N $\xrightarrow{O}$ N C—COOH —COOH C_6H_5—N N N

([1]) **Mi sembra molto interessante vedere se al 2-N-fenil-5-6-chinolintriazolo si può giungere per azione del cloruro di fenildiazonio sulla 6-aminochinolina (ana-aminochinolina) e colgo l'occasione per comunicare che questo tentativo è già in corso di studio.**

Una simile decomposizione all'ossidazione, si verifica anche per il 2-N-fenil-α-β naftotriazolo ([5]) e per la β-naftochinolina ([6]) che come è noto danno entrambi, per rottura del ponte etilenico, gli acidi dicarbonici corrispondenti.

Per quanto riguarda la rottura del ponte etilenico che avviene tanto col 2-N-fenil-α-β-naftotriazolo che col 2-N-fenil-5-6-chinolintriazolo, è da notarsi che la tensione che deve sopportare l'anello benzenico nella posizione centrale che tende a scinderlo ed aprirlo sul ponte etilenico, deve aumentare dal 2-N-fenil-α-β naftotriazolo al 2-N-fenil-5-6-chinolintriazolo :

CH, N, CH, C_6H_5—N, N ⟶ CH, N, CH, C_6H_5—N, N, N .

Questo fatto viene sperimentalmente confermato dalla maggiore facilità colla quale ha luogo la scissione ossidativa del 2 N-fenil-5-6-chinolintriazolo rispetto al 2-N-fenil-α-β-naftotriazolo, e dalla impossibilità di ottenere il 2-N-fenilchinolintriazolchinone, mentre come è noto è possibile ottenere per ossidazione il chinone del 2-N-fenil-α-β naftotriazolo (Loco citato).

Anche il legame etilenico della β-naftochinolina mostra una tensione maggiore di quello dell'α naftochinolina.

La conferma dimostrativa di questo fatto è data anche in questo caso dalla inesistenza del β-naftochinolchinone poichè anche la β-naftochinolina come è noto fornisce all'ossidazione esclusivamente l'acido fenilpiridin o-o'- dicarbonico (Loco citato). La maggior tensione del legame etilenico nella molecola del 2-N-fenil-5 6-chinolintriazolo è quindi da ricercarsi non tanto nella presenza dell'anello piridinico, quanto dall'orientamento di questo anello eterociclico azotato, nel quale la posizione dell'N con molta probabilità, costituisce il fattore di maggiore importanza influenzandone la tensione del legame etilenico.

La 2-N-fenilpseudoaziminochinolina è una sostanza di natura basica alquanto solubile negli ordinari solventi organici dai quali si

([5]) Loco citato. ([6]) *Skranp.*, Cobenzl. M., 4. 442; *Ostxald*, J. prack. Chem., [3], 397; *Claus*, J. prack. Chem. 57, 89 (1898).

separa facilmente in forme cristalline ben sviluppate. Trattata con gli acidi minerali dà sali molto ben cristallizzati che facilmente si idrolizzano. Di questi sali il più stabile è il cromato. Con acido picrico dà un picrato molto più stabile di color giallo citrino caratteristico.

A complemento di quanto è noto sui derivati del 2-N-fenil-1-3-benzotriazolo descrivo nella parte sperimentale del presente lavoro i prodotti di condensazione del 6-amino-2 N-fenil-1-3-benzotriazolo col clorodinitrobenzolo e col clorotrinitrobenzolo (cloruro di picrile).

Questi corpi sono facilmente ottenibili ponendo a reagire nelle proporzioni stechiometriche il clorodinitrobenzolo ed il clorotrinitrobenzolo col 5-aminofenilbenzotriazolo operando in soluzione alcoolica in presenza di acetato sodico.

Poichè i due prodotti di condensazione che ne risultano si possono ottenere molto facilmente allo stato puro anche dopo una sola cristallizzazione dall'acido acetico, queste reazioni possono servire vantaggiosamente per la caratterizzazione di questo derivato triazolico.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con F. Benati).

2-N-fenil(5-6)chinolintriazolo.

Ponendo in un pallone gr. 20 di 5 amino-2-N fenil-1-3benzotriazolo a p. f. 182,5° preparato secondo i dati di P. M. Schmidt e Haghenböcker (7), con gr. 9 di nitrobenzolo e gr. 34 di glicerina in 16 cc. di acido solforico concentrato, e riscaldando cautamente su un bagno di lega; si nota alla temperatura di 130-135° una vivace reazione accompagnata da una tumultuosa effervescenza della massa liquida. Quando la reazione si è fatta più tranquilla, si eleva a poco a poco la temperatura fino a 160° e si prosegue il riscaldamento per due ore. Il prodotto della reazione si diluisce cautamente con acqua e si scaccia l'eccesso di nitrobenzolo distillando in corrente di vapore. La soluzione bruna di color verdastro si neutralizza con ammoniaca molto diluita, indi si raccoglie a pompa la massa nero bruna separatasi. Il prodotto, costituito dal 2-N-fenil(5-6)chinolintriazolo è generalmente molto impuro per la presenza di una grande quantità di prodotti resinosi che si formano durante la reazione. Il miglior metodo di purificazione del

(7) Loco citato.

chinolintriazolo è quello di passare attraverso al suo cloridrato che facilmente si forma estraendo la massa bruna con soluzione diluita di acido cloridrico e separando poi per doppia decomposizione il cromato che si forma facilmente aggiungendo a queste soluzioni la quantità necessaria di cromato potassico. Da questo cromato, che si precipita sotto forma di un prodotto di color giallo, raccolto a pompa e lavato, si pone in libertà la base per azione delle soluzioni diluite degli idrati alcalini. Il 2-N-fenilchinolintriazolo separato in questo modo è costituito da grandi fiocchi bianchi che raccolti a pompa ed asciugati, dopo poche cristallizzazioni dall'alcool etilico diluito si presenta in lunghi aghi setacei lucenti che fondono costanti a 161°-161°,5. É molto solubile in alcool etilico, metilico ed in acido acetico anche diluiti, pochissimo solubile in etere, etere di petrolio ed in benzolo, solubile in cloroformio.

La base, seccata in stufa a 100° e sull'acido solforico nel vuoto ha dato all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: C 72,80; H 4,00; N 22,50.
per $(C_{15}H_{10}N_4)$ calc. : 73,2; 4,1; 22,7.

Il 2 N-fenil (5 6)-chinolintriazolo dà facilmente con gli acidi minerali sali incolori e molto ben cristallizzati specialmente quando si ottengono per trattamento con acidi abbastanza concentrati. Con gli acidi molto diluiti e con l'acqua questi sali si idrolizzano molto facilmente.

Il cloridrato è stato ottenuto trattando la base con acido cloridrico diluito con acqua in parti uguali e riscaldando all'ebollizione.

Per lento raffreddamento si separano lunghi aghi setacei lucenti di color bianco che raccolti a pompa e lavati abbonantemente con etere anidro si fondono a 223°. Questo sale del 2-N-fenilchinolintriazolo è stato pure preparato per azione dell'acido cloridrico gassoso sulla soluzione eterea della base, in questo caso si ottiene sotto forma di una sostanza amorfa fioccosa con punto di fusione identico a quello già riscontrato.

trov. %: Cl 12,70.
per $(C_{15}H_{10}N_4HCl$ calc. : 12,91.

Il solfato è stato ottenuto sciogliendo il chinolintriazolo in acido solforico diluito a metà e lasciando raffreddare lentamente la soluzione tenendola su bagno maria. Cristalli bianchi lucenti, aghiformi che si fondono a 268°.

trov. %: N 16,00.
per $(C_{15}H_{10}N_4.H_2SO_4)$ calc. : 16,20.

Il cromato risulta per doppia decomposizione trattando la soluzione cloridrica del cloridrato con cromato di potassio. Se la reazione si

compie a caldo, per raffreddamento si separano dei bei cristalli prismatici di color giallo oro che riscaldati incominciano ad imbrunire a 180° e che si fondono a 208° carbonizzandosi. Lo stesso corpo si ottiene allorchè si tenta di preparare il chinone del 2-N fenil-(5-6)-chinolintriazolo seguendo il metodo di preparazione del fenantrenchinone (acido solforico e bicromato potassico) quando si evita un riscaldamento eccessivo della massa liquida; come pure si è riscontrata la presenza del cromato nelle acque madri acetiche provenienti dalla ossidazione della chinolina in soluzione acetica con acido cromico. Queste reazioni si sono tentate con lo scopo di giungere al 2-N-fenil-(5-6)-chinolintriazolchinone, senza arrivare a risultati positivi; poichè la ossidazione, che è troppo energica quando si compie a temperatura di ebollizione delle soluzioni, non avviene quando si opera a bassa temperatura. Il cromato del 2-N-fenil-(5-6)-chinolintriazolo ottenuto con questa reazione è identico a quello che si ottiene per doppia decomposizione dal cloridrato, esso è dotato di maggiore stabilità rispetto agli altri sali descritti.

Per ebollizione con acqua si idrolizza.

trov. $^0/_0$: N 25,28.

per $(C_{15}H_{15}N_4.H_2Cr_2O_7)$ calc. : 25,42.

Il picrato del 2-N-fenil-(5-6)-chinolintriazolo è tra i sali sopra descritti il più stabile. Si separa dal cloridrato per doppia decomposizione aggiungendo alla soluzione alcoolica della base una soluzione pure alcoolica di acido picrico. Cristallizza molto lentamente dall'alcool assoluto in aggregati cristallini prismatici di color giallo citrino, si scioglie in acqua, alcool ed acido acetico, fonde a 262° carbonizzandosi.

trov. $^0/_0$: N 20,40.

per $(C_{10}H_{15}N_4.C_6N_2(NO_2)_3.OH)$ calc. : 20,67.

Azione degli agenti ossidanti sul 2.N.fenil-(5 6) chinolintriazolo.

I metodi finora tentati per ottenere il chinone di questo chinolintriazolo (acido cromico in soluzione acetica e bicromato potassico in acido solforico) non hanno dato risultati positivi. Per ossidazione a bassa temperatura evitando un riscaldamento prolungato si ottiene il corrispondente cromato, mentre per ossidazione a temperatura di ebollizione dell'acido acetico e dell'acido solforico diluito ed insistendo nella durata del riscaldamento, si ottiene lo spezzamento della molecola nella posizione del legame etilenico centrale con formazione dell'acido piridintriazoldicarbonico.

Questo acido si può ottenere con miglior rendimento per ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina sul 2-N-fenil-(5-6)-chinolintriazolo.

Gr. 20 di chinolintriazolo si sospendono in una soluzione di gr. 40 di permanganato potassico e gr. 10 di idrato sodico in tre litri di acqua e si riscalda a bagno maria per 25 ore mescolando di tanto in tanto per facilitare un intimo contatto della massa con il liquido alcalino ossidante. Terminata l'ossidazione, il liquido ancora caldo viene decolorato con un po' di alcool, e dalla soluzione filtrata e concentrata a piccolo volume si precipita l'acido piridin-2-N-fenil-triazoldicarbonico acidificando con acido cloridrico.

Il prodotto greggio raccolto a pompa e lavato, dopo alcune cristallizzazioni dall'acqua si separa ben cristallizzato in piccoli prismi bianchi lucenti che si fondono 189°- dec. Seccato in stufa a 100° e su acido solforico nel vuoto ha dato all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: C 57,85; N 19,90: H 3,00.

per ($C_{15}H_{10}N_4O_4$) calc. : 58,10; 18,10; 3.20.

Il suo sale di Ba all'analisi ha dato i seguenti risultati:

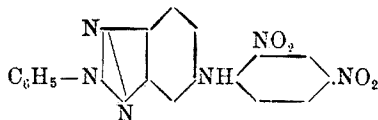
trov. %: Ba 30,67.

per ($Cl_5H_8N_4O_4Ba$) calc. : 30,83.

La condensazione del 5-amino-2-N-fenilpseudoaziminobenzolo con clorodinitrobenzolo; si ottiene il seguente dinitroderivato:

N NO$_2$

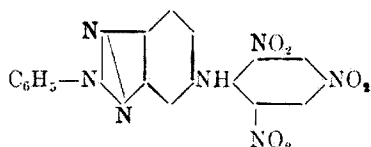
C_6H_5—N NH .NO$_2$

N

Gr. 5 di 5-amino-2-N-fenilpseudoaziminobenzolo, cristallizzato dallo xilolo a p. f. 183°, con gr. 5 di 2.4-dinitroclorobenzolo e gr. 6 di acetato sodico crist., si pongono in un pallone con 250 gr. di alcool etilico riscaldando a bagno maria per sedici ore. Il prodotto giallo separatosi viene raccolto a pompa lavando con alcool acqua e poi ancora con alcool. Cristallizzato dall'acido acetico si ottiene il prodotto di condensazione in fini aghi prismatici giallo chiari a p. f. 223°. Le due soluzioni in acido solforico sono colorate intensamente in giallo.

trov. %: N 22,20.

per ($C_{18}H_{12}N_6O_4$) calc. : 22,30.

Operando nelle stesse condizioni con clorotrinitrobenzolo (cloruro di picrile) si ottiene come prodotto di condensazione il trinitroderivato seguente:

N NO$_2$
C_6H_5—N NH NO$_2$
N NO$_2$

Questo corpo cristallizzzato dall'acido acetico in piccoli prismi aranciati a p. f. 225°,5. Si scioglie in acido solforico con colorazione aranciata.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

trov. %: N 22,83.
per ($C_{18}H_{11}N_7O_6$) calc. : 23,00.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Luglio 1926.

PADOA M. e VITA Nerina — Sul rendimento delle reazioni fotochimiche con luci complesse. - IV. Azione di luci pulsanti ed alternate.

I risultati delle precedenti ricerche [1] ci avevano fatto pensare ad una spiegazione dei fenomeni osservati che consiste nell'ammettere che l'assorbimento della luce non possa aver luogo nello stesso modo qualora le molecole da attivarsi vengano investite contemporaneamente oppure in tempi diversi da onde luminose di diversa frequenza e che comunque il meccanismo o il rendimento dell'attivazione non siano i medesimi nei due casi.

Si tratterebbe di una speciale interferenza sulle molecole che potrebbe tradursi in una interferenza fotochimica.

Nel far ricerca di esperienze destinate a portare una conferma a queste vedute, abbiamo pensato che poteva essere utile osservare ciò che accade facendo agire luci di diverso colore successivamente (ma a brevissima distanza di tempo l'una dall'altra) sopra una stessa sostanza, oppure facendovi agire luci intermittenti. I primi risultati di queste

([1]) **Questa Gazzetta, 54, 55. 56.**

esperienze sono già stati esposti sommariamente ([2]), ma qui crediamo utile darne conto per esteso aggiungendovi ulteriori risultati.

Per poter variare a piacere la successione delle diverse illuminazioni, come pure la velocità, abbiamo costruito un'apparecchio formato da un disco metallico posto in movimento da un piccolo motore elettrico; il numero dei giri veniva controllato mediante apposito contagiri posto sul perno del disco; nella periferia di questo vennero praticati 40 finestrini, separati l'uno dall'altro da brevissimo intervallo, ed in corrispondenza di tali aperture si fissarono con opportuno dispositivo altrettante lastrine di vetro bianco o colorato oppure dei cartoncini neri destinati ad intercettare la luce. Di fronte al disco era posta la sorgente luminosa, costituita come al solito da un arco voltaico, e si concentrava un fascio luminoso facendogli attraversare prima un pallone sferico pieno di soluzione di allume (onde intercettare i raggi infrarossi); il fascio di raggi convergenti al di là del disco produceva le azioni fotochimiche da studiarsi cadendo sopra una provetta di vetro che conteneva le sostanze reagenti ed era immersa in un termostato. La velocità del disco poteva variare in modo da aversi da 40 a 250 variazioni per minuto secondo, intendendosi con variazione il passaggio da luce a buio o da una luce colorata all'altra. Il numero delle variazioni poteva ancora esser diminuito raggruppando più vetri dello stesso colore, e ciò si faceva per non dover ricorrere a velocità di rotazione troppo basse in conseguenza delle quali si sarebbe fatta sentire l'influenza delle interruzioni di luce dovute agli intervalli fra vetro e vetro.

Si noti che un dispositivo costituito da un disco a settori alternativamente chiusi ed aperti era stato impiegato in precedenza da Lasareff ([3]) e molto più recentemente da A. Berthoud e H. Bellenot ([4]), ma con tutt'altro scopo. Il primo dimostrò con questo mezzo la proporzionalità fra le quantità di luce fornita e di sostanze coloranti autoossidate; i secondi credettero di poter ammettere che il predetto dispositivo permettesse, col variare delle proporzioni fra settori chiusi ed aperti, di variare analogamente le intensità di luce somministrate ciò che può farsi senza grave errore purchè la velocità sia abbastanza forte, e trovarono che nella reazione fotochimica fra ossalato potassico e jodio, l'azione è proporzionale alla radice quadrata dell'intensità

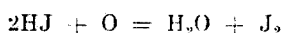
([2]) Comunicaz. della Sez. Emiliana dell'Ass. It. di Chim. Gener. ed Appl. 2 maggio 1926 (vedere riassunto sul Giornale di Chim, Ind. ed Appl., 8, 338 [1926]); idem. al Congr. di Chim. Gener. ed. Appl., Palermo, maggio 1926. ([3]) Ann. der Physik., 24. 661 (1907). ([4]) Helvetica Chimica Acta, 7, 317 (1924).

luminosa. Naturalmente non si può parlare qui di variazioni di intensità, ma di quantità, ed i risultati degli AA. citati potranno riferirsi ad intensità medie.

Vari autori [5] hanno esaminato can lo stesso metodo l'azione della luce sulle lastre fotografiche ed hanno trovato che, a parità di quantità di luce essa varia a seconda dell'apertura dei settori e del numero di giri.

Le nostre esperienze riguardano due reazioni fotochimiche, la prima esotermica, e la seconda endotermica.

I. *Ossidazione dell'acido jodidrico.* — Premettiamo che nella reazione:

$$2HJ + O = H_2O + J_2$$

le miscele reagenti erano costituite da soluzioni normali di joduro potassico e di acido solforico, mescolate in volumi uguali e dibattute con aria per saturarle con ossigeno. L'jodio liberato veniva titolato con iposolfito N/150. Nelle esperienze seguenti sono indicati: il numero delle variazioni per minuto secondo ed i rapporti fra l'azione della luce passata nel disco rotante e quella della luce fatta agire a disco fermo attraverso i vetri incolori o colorati per tempi uguali a quelli durante i quali la luce è passata nel sistema in moto.

Ad esempio, con vetri gialli e bleu alternati ed in egual numero si faceva agire la luce attraverso il disco rotante per 10 minuti primi; poi si determinava l'azione di 5 minuti di luce attraverso un vetro giallo fermo e quella di 5 minuti attraverso un vetro bleu, pure fermo; il rapporto da noi calcolato è quello fra il primo rendimento e la somma dei due altri [6].

[5] Z. wiss. Photog., **24** (1925). [6] Naturalmente si teneva conto delle zone oscure dovute agli intervalli, sia pur brevi, fra un finestrino e l'altro.

Variazioni	Rapporti ([7])
giallo-bleu	
270	1,166
85	1,161
24	1,28*
10	1,09
5	0,949
verde-bleu-rosso-giallo	
203	1,06
36	1.41*
20	1,10
bianco-verde	
232	1,14
100	1.39
49	1,689*
39	1.16
18	1.01
verde-bleu	
190	1,03
80	1,16

Variazioni	Rapporti
Segue verde-bleu	
45	1.24
36	1.43*
20	1,31
9	1.12
bianco-bleu	
163	0.944
81	1,01
40	1,05
23	1,26*
16	1,16
9	0,999
bianco (pulsante)	
231	1,08
195	1,20
97	1.20
48	1,48
36	1,49
20	1,62
10	1,75*
1/5	1,65
1/10	1.51
1/15	1 36
1/20	1,24

Variazioni	Rapporti
Segue bianco (pul.)	
1/30	1,17
1/60	1,09
1/120	0,97
verde (pulsante)	
232	1,03
98	1,44*
49	1.07
29	1,05
18	1,06
bleu-rosso	
222	1,26
87	1,40*
46	1,03
38	1,00
19	0,98
bianco-rosso	
184	1,15
90	1,17
48	1,256
36	1,33
14	1.60*
9	1.22

Variazioni	Rapporti
bleu (pulsante)	
187	1,16
96	1,12
43	1.52*
39	1,43
19	1,33
9	1,18
rosso (pulsante)	
174	1,21
81	1,18
43	1,63
39	1,697*
18	1,13
9	1,03
rosso-verde	
213	1,45
90	1,73
46	1,87
40	2,05*
20	1,60
10	1,13

Mediante questi dati sono stati tracciati dei diagrammi, alcuni dei quali sono qui riportati (fig. 1) in cui le ascisse rappresantano i numeri di variazioni e le ordinate i rapporti. Come si vede, in ognuna delle combinazioni esaminate abbiamo trovato un massimo di azione per un determinato numero di variazioni, massimo che abbiamo contrassegnato fra i dati numerici, con un asterisco. Il massimo più elevato si è ottenuto per la combinazione rosso-verde, ciò che riteniamo di poter attribuire alla purezza di questi colori, dovuta ai vetri che ci fu dato di trovare, a differenza degli altri vetri colorati che lasciavano passare anche altre zone dello spettro ([8]). Si noterà che l'*optimum* si trova con un numero di variazioni diverso per ciascun caso; finalmente è degno di rilievo il fatto che in qualche caso (giallo-bleu, bianco-bleu) il ren-

([7]) Sono le medie di più esperienze. ([8]) Rosso 722-600, verde 607-480.

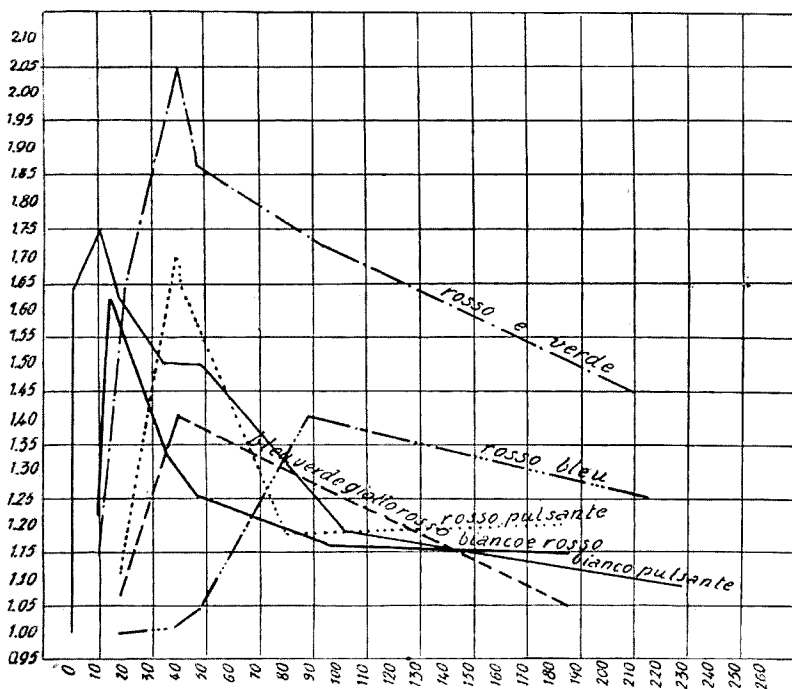



Fig. 1.

dimento in moto è per certe velocità più basso, di poco, ma sicuramente di quello da fermo: vedremo che ciò si troverà ancor meglio nella reazione seguente.

II. Equilibrio $FeJ_2 + J \rightleftarrows FeJ_3$. La luce lo fa spostare nel senso della formazione del sale ferrico. Questa reazione è stata studiata da Sasaki (9) e poi da E. H. Rideal ed E. G. Williams (10) allo scopo di verificare la legge di Einstein; essa è interessante perchè la luce provoca la reazione entotermica. Prima di esaminarla come la precedente abbiamo voluto verificare se anche qui le luci singole dessero un rendimento maggiore delle complesse: il risultato fu affermativo e ne daremo conto in altra Nota. Ci limiteremo a rilevare che in questo caso, come notarono anche i predetti AA., non vale la legge di proporzionalità fra quantita di luce ed azione fotochimica per la qual

(9) Mem. Koll. Se, Kyoto, 5, 5 (1922). (10) Iourn. of the Chem. Soc., 127, 258 (1925).

cosa essi dovettero, per trovare un caso in cui la legge di Einstein fosse verificata, porsi a distanza *opportuna* dalla sorgente luminosa.

Come è detto dagli stessi AA. noi abiamo osservato che il campo d'azione si estende dal bleu al rosso.

Variazioni	Rapporti	Variazioni	Rapporti	Variazioni	Rapporti
rosso-verde		**rosso** (pulsante)		**bianco-verde**	
212	1,00	200	0,825	195	1,00
106	1,00	50	0,839	48	1,14
42	1,03	40	1,27	38	1,24
21	1,01	18	1,57 *	20	1,34
8	1,22 *	9	1,44	8	1,74 *
1/15	1,12	1/30	0,833	1/10	1,22
1/30	1,03			1/60	0,91
		bianco (pulsante)			
verde (pulsante)		200	0,94	**bianco-rosso**	
		100	0,97		
		50	1,01	195	1,01
		19	1,03	100	0,99
174	0,93	9	1,35	50	1.00
37	0,925	1/10	1,48 *	40	1,125
19	1,20 *	1/15	1,38	20	1,27 *
9	1,00	1/60	1,04	10	1.22

Noteremo che in questo caso le elevazioni più cospicue dei rendimenti sono state osservate con numeri di variazioni oscillanti fra 0 e 50 per minuto secondo mentre nella prima reazione esaminata esse avevano luogo in un campo più esteso e cioè fra 0 e 200; più frequente è qui il caso di rendimenti minori con le luci pulsanti o alternate, rispetto alle luci fisse, ed in qualche caso ciò avviene tanto al disopra che al disotto di certi numeri di variazioni. Questi risultati possono vedersi nel loro complesso dalle curve della fig. 2.

Quanto all'interpretazione dei fatti osservati, crediamo in primo luogo di poter ritenere che l'azione di un primo fascio di luce debba produrre una serie di trasformazioni che si succedono per un tempo relativamente lungo anche nella oscurità, coll'effetto di aumentare il rendimento, in ciò si può essere d'accordo con D. L. Champman e E. Walthers [11] i quali hanno ripetuto le esperienze di Berthoud e Bel-

[11] Centralblatt, 97, I, 342 (1926). Vedansi anche le considerazioni di *D. L. Champman* e di *Allmand*, Z. ph. Chem., **120**, 170-172 e 222 (1926).

lenot riconfermandole e cercando di calcolare il tempo d'esistenza del presunto catalizzatore formatosi sotto l'azione della luce.

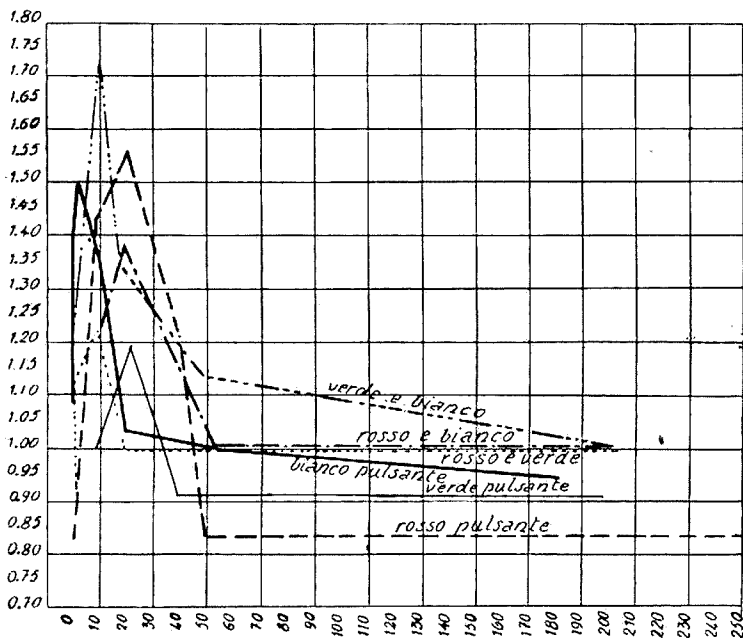



Fig. 2.

Senonchè le cose appariscono complicate da varie circostanze e cioè:

a) dall'avere noi osservato l'effetto anche in una reazione endotermica, per la qual cosa non potrebbe parlarsi di catalizzatori soltanto, ma anche di molecole attive sopravviventi anche a luce spenta, e più a lungo di quanto si poteva credere finora in base ai dati di Wien e d'altri AA.;

b) dal fatto che i massimi rendimenti si trovano con numeri di variazioni diversi a seconda delle frequenze usate, per la qual cosa non sapremmo formulare se non due spiegazioni. Che cioè per ogni frequenza si formino prodotti di attivazione diversi e di vite diverse; oppure che le molecole attive siano sempre le stesse e siano capaci di assorbire e reagire diversamente di fronte alle varie frequenze di luce: la seconda ipotesi ci sembra per ora la più plausibile, anche per trovare una spiegazione all'esistenza di massimi e minimi d'azione per determinati numeri di variazioni. Tali massimi e minimi dipendereb-

bero appunto dalla capacità di assorbire la luce per parte delle molecole in corso di reazione e dalla fase di trasformazione in cui esse verrebbero colte dalle radiazioni sopravvenienti.

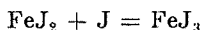
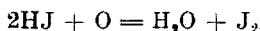
Qualunque sia il meccanismo di questi processi riteniamo che i fatti osservati costituiscano una spiegazione, almeno parziale, della diversità dei rendimenti, da noi più volte osservati, delle luci complesse rispetto a quelle semplici. Finalmente questi fatti potrebbero essere esaminati in relazione alla validità della legge di Einstein.

L'aver trovato che in una reazione endotermica i rendimenti con luci complesse sono minori di quelli con luci semplici, non è in contraddizione con detta legge, dato che essa sia verificata per una luce monocromatica. Piuttosto le cose si aggraverebbero se si trovasse che avvenisse l'inverso, oppure che con una luce strettamente monocromatica per la quale la legge si verifica, aumentasse il rendimento col renderla pulsante.

Riassumendo, nella presente Nota:

1) abbiamo dato conto dei risultati di esperienze sulle reazioni fotochimiche:

$$2HJ + O = H_2O + J_2$$

$$FeJ_2 + J = FeJ_3$$

la prima esotermica e la seconda endotermica, fatte avvenire con luci intermittenti o di colore alternativamente variabile; si è notato che per ogni frequenza di luce esiste un massimo d'azione per un determinato numero di variazioni, massimo superiore e persino doppio dell'azione della luce continua. Per qualche frequenza si è notato che, al contrario, le luci intermittenti o alternate per determinate velocità producevano, *coeteris paribus*, minore azione di quelle fisse;

2) abbiamo discusso i risultati arrivando alla conclusione che le sostanze sensibili alla luce debbono subire trasformazioni prolungantesi anche oltre le fasi di illuminazione e che probabilmente le molecole in via di trasformazione sono capaci di assorbire anch'esse le radiazioni luminose, con effetti variabili a seconda della fase di trasformazione in cui vengono colpite dalla luce;

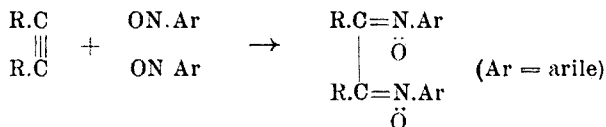
che i fatti osservati possono almeno in parte spiegare la diversità di rendimento fra le luci semplici e le complesse;

che essi non sono, almeno per il momento, in contradizione con la legge degli equivalenti fotochimici di Einstein.

Parma. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Settembre 1926.

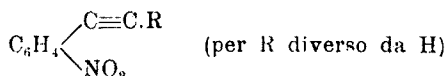
ALESSANDRI L. — **Reazioni dei nitroso-derivati su composti non saturi - Nota V. Derivati nitronici, isatogenici ed indolici, da acetileni o.nitro-sostituiti.**

Risulta da mie ricerche precedenti, pubblicate in questo periodico [1], che in determinate condizioni alcuni nitrosoderivati arilici si addizionano ad acetileni disostituiti, quali il tolano e l'etere fenilpropiolico, formando α.cheto-dinitroni, secondo lo schema:

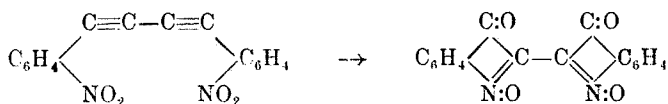
$$\begin{matrix} R.C \\ ||| \\ R.C \end{matrix} + \begin{matrix} ON.Ar \\ \\ ON\ Ar \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R.C{=}N.Ar \\ |\quad\ \ddot{O} \\ R.C{=}N.Ar \\ \quad\ \ddot{O} \end{matrix} \qquad (Ar = \text{arile})$$

In tale occasione ho accennato pure che esperienze orientative intorno all'azione del nitrosobenzolo sull'acetilene ed il fenilacetilene m' hanno condotto a risultati differenti nell' insieme dai sopraindicati. Infatti prendono allora origine anche derivati probabilmente di ossidazione e comunque sempre scarsissime quantità di sostanze cristalline da potersi isolare con facilità o prodotti liquidi non agevolmente separabili dalle complicate mescòlanze: mi son riservato perciò di farne in seguito uno studio particolare.

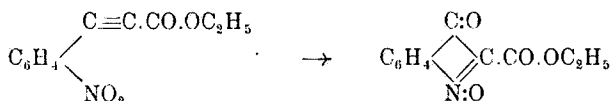
Avendo tuttavia preso in esame l'azione del medesimo nitrosobenzolo [2] anche sull'o.nitrofenilacetilene, alcuni prodotti che si formano da essi con rendimenti a dir vero sempre scarsi, ma sufficienti a studiarli, attrassero la mia attenzione tanto più che per indizi osservati in alcuni era presumibile che si trattasse di derivati nitronici. Riassumo in questa Nota le conclusioni, cui sono arrivato in queste esperienze, e che mi sembrano d' un certo interesse per diverse ragioni.

Estendendo in seguito le ricerche all'altro tipo di acetileni pure o.nitro-sostituiti:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C{\equiv}C.R \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} \qquad (\text{per R diverso da H})$$

(1) Questa Gazzetta, **52**, I, 193 (1922); **54**, 426 (1923); **55**, 729 (1925); **56**, 398 (1926). (2) Ho già constatato come anche con la p.nitrosodimetilanilina l'acetilene medesimo dà luogo ad una reazione assai pronta, che però ho soltanto cominciato a studiare.

ho già potuto stabilire come tanto il nitrosobenzolo, quanto altri diversi nitrosoderivatl arilici, sono capaci di esercitare sopra alcuni di essi preponderantemente un'*azione di presenza*, esplicandovi trasposizioni intramolecolari, analogamente a quanto era stato riscontrato per alcuni dei medesimi per parte di altri reagenti quali la luce, l'acido solforico conc., la piridina. Delle numerose osservazioni fatte in questo campo da altri autori cito ad esempio la trasformazione operata dalla luce ([3]) e dall'acido solforico conc. ([4]) dell'o.o.dinitrodifenildiacetilene in diisatogeno (per questo segno la struttura nitronica, ora ammessa):

$$C_6H_4\langle^{C\equiv C-C\equiv C}_{NO_2\quad NO_2}\rangle C_6H_4 \rightarrow C_6H_4\langle^{C:O}_{N:O}\rangle C-C\langle^{C:O}_{N:O}\rangle C_6H_4$$

e l' isomerizzazione dell'etere o.nitrofenilpropiolico per azione dell'acido solforico conc. ([5]) e della piridina ([6]) in etere isatogenico (p, formula c. s.):

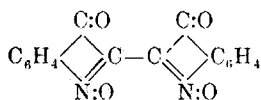
$$C_6H_4\langle^{C\equiv C.CO.OC_2H_5}_{NO_2} \rightarrow C_6H_4\langle^{C:O}_{N:O}\rangle C.CO.OC_2H_5$$

Confrontando la struttura degli isomeri isatogenici con quella dei prodotti di partenza risulterebbe evidente il passaggio di un atomo di ossigeno dal residuo nitrico all'atomo di carbonio della catena laterale più vicino al nucleo benzolico, quando però si astragga dalla supposizione, che può farsi ragionevolmente ([7]), della fissazione intermedia al triplo legame d' una molecola d'acqua (O ed H_2), cui seguirebbe l'eliminazione pure d' una mol. d'acqua cedendo il nitrogruppo un atomo di ossigeno e chiudendosi l'anello isatogenico. Comunicherò quanto prima anche i risultati di tali mie ricerche, ma ne ho anticipato qui un cenno, mettendole fin da ora in relazione alle analoghe di altri, giacchè tale constatazione d' una vera azione catalitica da parte dei nitrosoderivati, qualunque supposizione si faccia sul suo meccanismo, rende possibile interpetrare più facilmente il probabile andamento delle reazioni qui descritte.

([3]) *P. Ruggli* ed *A. Bolliger*, Helvetica Chim. Acta, **4**, 626 (1921). ([4]) *A. Baeyer* Ber., **15**, 52 (1882). ([5]) *A. Baeyer*, Ber., **14**, 1741 (1881); **15**, 780 (1882). ([6]) *P. Pfeiffer*, Ann., **411**, 151 (1916). ([7]) *P. Pfeiffer*, Ann., **411**, 72 e segg. (1916).

Premetto che, considerando la facile e nota decomponibilità per azione del calore e della luce tanto del nitrosobenzolo quanto dei nitroni ([8]), che eventualmente si fossero formati, e giacchè anche l'o.nitrofenilacetilene mi è risultato alterabile alla luce ([9]), ho posto a reagire le due sostanze a temperatura ordinaria ed al buio. Ho cercato inoltre di stabilire quanto più era possibile sistematicamente le condizioni, nelle quali si aveva il maggior rendimento dei diversi prodotti, variando sia le proporzioni delle sostanze, sia il solvente, sempre tenendo conto di quanto risultava dalle esperienze antecedenti: ho trovato che in questo caso a seconda delle condizioni variano anche più che nei precedenti tanto la natura che il rendimento dei prodotti che si formano.

Impiegando infatti come solventi l'etere solforico ed il benzolo ottenni le medesime sostanze ma in quantità diverse e per il secondo solvente con rendimenti diversi a seconda delle proporzioni dei composti reagenti: in modo alquanto differente procedette la reazione in sol. acetica e cloroformica.

Nella reazione *in etere* ed *in benzolo* cristallizzarono due prodotti ([10]): uno in assai piccole quantità e più prontamente, l'altro più lentamente, con rendimento pure scarso, ma sufficiente allo studio, e maggiore in sol. eterea, impiegando 3 mol. del nitrosoderivato per 1 dell'acetilene. Queste due sostanze, fortemente colorate in tonalità rosse, vennero nettamente separate abbastanza facilmente e quindi identificate. La prima è diisatogeno, conosciuto e descritto da tempo:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & C{:}O & & C{:}O & \\
C_6H_4 & \langle\;\rangle C - & C & \langle\;\rangle & C_6H_4 \\
 & N{:}O & & N{:}O &
\end{array}
$$

La seconda, che mi risultava sconosciuta, fu oggetto di un più lungo studio per determinarne la composizione e la struttura. All'analisi completa essa dette percentuali corrispondenti ai calcolati per $C_{14}H_{10}N_2O_2$, formula bruta la più semplice che si poteva dedurre dalle sostanze poste a reagire.

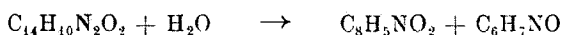
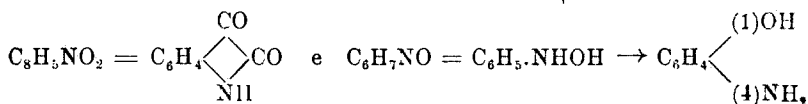
([8]) *L. Alessandri*, questa Gazzetta, **52**, I, 199; **55**. 731. ([9]) Ho constatato infatti che la soluzione benzolica dell'o.nitrofenilacetilene esposta alla luce solare diretta si colora in rosso vivace e depone lentamente una polvere rosso-mattone: non è a mia cognizione che questa osservazione sia stata fatta da altri; del p.nitrofenilacetilene invece è detto anche sul Beilstein (IV Ed.) che vien colorato dalla luce in bruniccio. ([10]) Concentrando le madri delle preparazioni ottenni in entrambi i casi un terzo prodotto cristallino, incoloro, del quale ho eseguito l'analisi (vedi parte sperimentale).

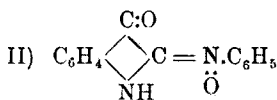
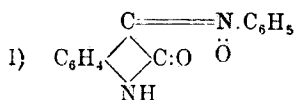
Riscaldata con sol. di permanganato potassico essa dette nitrosobenzolo, proprietà comune agli N-fenilnitroni [11]; però alla luce solare diretta si mostrò assai stabile, a differenza di quanto si riscontra per molti di tali nitroni [12].

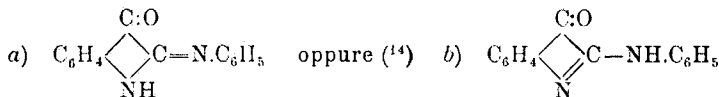
Per l'azione idrolitica di acido solforico dil: si scisse in isatina e p. amminofenolo, quest' ultimo derivante senza dubbio dalla nota isomerizzazione in ambiente acido della β-fenilidrossilammina, staccatasi in prima fase dal prodotto. Ammettendo cioè la formula soprasegnata si era realizzata la scissione:

$$C_{14}H_{10}N_2O_2 + H_2O \longrightarrow C_8H_5NO_2 + C_6H_7NO$$

nella quale

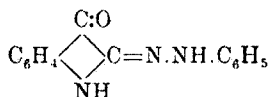
$$C_8H_5NO_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CO \quad e \quad C_6H_7NO = C_6H_5.NHOH \rightarrow C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} (1)OH \\ \\ (4)NH_2 \end{smallmatrix}$$

In base a tali fatti, quanto ai risultati da me precedentemente ottenuti nell'azione del nitrosobenzolo su derivati acetilenici, era supponibile che al composto fosse da attribuirsi una delle due strutture, corrispondenti alla formula soprascritta:

$$I) \quad C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C \!=\!=\!=\! N.C_6H_5 \\ \quad\quad \ddot{O} \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C{:}O \qquad II) \quad C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C{:}O \\ \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C = \underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5$$

Poichè la sostanza per blanda riduzione dette origine ad un derivato α-anilinico dell' isatina, già descritto [13] e di costituzione sicura proprio per quanto si riferisce all'attacco del residuo dell'anilina e cioè:

$$a) \quad C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C{:}O \\ \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C{=}N.C_6H_5 \quad \text{oppure [14]} \quad b) \quad C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C{:}O \\ \\ N \end{smallmatrix} \rangle C{-}NH.C_6H_5$$

(11) Rend. Accad. Lincei, **19**, I, 375 (1910); II, 125, questa Gazzetta, **55**, 731 (1925). (12) Vedi annotazione 8. E' probabile che la stabilità alla luce dei nitroni sia in stretta relazione con il loro colore. (13) *T. Sandmeyer*, Zeitschr. f. Farben. u. Textilchemie, **2**, 129 (1903); *R. Pummerer* e *M. Goettler*, Ber., **42**, 4269 ed altri AA. (14) E' noto infatti che questo composto si può presentare in due forme desmotropiche: una, cui viene assegnata la struttura lattamica sopraindicata *a*) che si presenta in scagliette giallo-brune, l'altra di struttura lattimica *b*) in prismi violetti: quest'ultima è la forma da me ottenuta ed identificata.

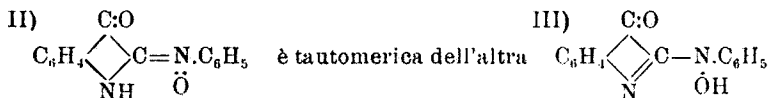
ne conseguiva già come la più probabile per essa la struttura II e cioè di etere N-fenilico dell'α-isatinossima.

A riprova di ciò è da aggiungere il fatto che, facendo reagire la fenilidrazina sulla sostanza medesima, ottenni un prodotto identico all'α-fenilidrazone dell' isatina, già conosciuto ([15]) :

$$C_6H_4\begin{cases} C{:}O \\ NH \end{cases}C{=}N.NH.C_6H_5$$

ed è noto come questo si forma con gran facilità dall'α-anilisatina ([16]), mentre direttamente da isatina e fenilidrazina Fischer nelle sue classiche ricerche ebbe il β fenilidrazone ([17]).

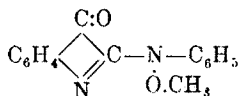
La determinazione del peso molecolare della sostanza mi è sembrata superflua, ritenendo sufficienti i fatti esposti ad ammettere per essa la formula bruta più semplice già segnata: quanto alla costituzione da assegnarle credo sia da accettare la nitronica sopra indicata (I non solo perchè la sua formazione ed il comportamento descritto se non l'indicano assolutamente certo non l'escludono, ma anche per altre considerazioni.

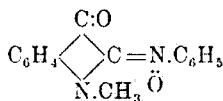
Effettivamente quest' ultima formula strutturale:

II) $C_6H_4\begin{cases} C{:}O \\ NH \end{cases}C{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5$ è tautomerica dell'altra III) $C_6H_4\begin{cases} C{:}O \\ N \end{cases}C{-}\underset{OH}{N}.C_6H_5$

ed ambedue stanno fra loro in una relazione analoga alle due proposte per le due forme del derivato α-anilinico dell' isatina: v. s. *a*) e *b*); di più la III venne proposta da H. Rupe ed E. Stöcklin ([18]) provvisoriamente, accennando però in nota a piè di pagina di preferirle la nitronica, per una sostanza che essi ottennero per condensazione della β-fenilidrossilammina con l' isatina, quanto per azione della medesima idrossilammina sul cloruro di isatina, sintesi quest' ultima che ne fissa

([15]) *T. Sandmeyer*, Zeitschr. f. Farben. u. Textilchemie, **2**, 130; *A. Baeyer*, Ber., **16**. 2190 (1883). ([16]) *T. Sandmeyer*, loc. cit.; *G. Heller*, Ber., **40**, 1298 (1907). ([17]) Ber., **17**, 577 (1884). ([18]) Helvetica chim. Acta, **7**, 557 (1924). Il Prof. Rupe ha avuto la cortesia di inviarmi anche: *E. Stöcklin*, Ueber Kondensationen des Isatins mit β.Phenylhydroxylamin. Inaugural Dissertation. Binningen-Basel (1923).

la costituzione come di α-derivato. Limitandomi a quanto mi risulta pubblicato dagli A.A. citati nei giornali di Chimica (19) appare che essi ritengono possibile la trasformazione d'una forma nell'altra in certe condizioni, poichè mentre di regola per azione di solfato di metile ottennero dalla sostanza un etere metilico relativamente resistente agli alcali ed anche per tal ragione da considerare come un O-etere:

C:O
C_6H_4<>C—N—C_6H_5
N O.CH_3

una sola volta riuscì loro dalle medesime sostanze reagenti di preparare un etere, che presentava caratteri diversi dal precedente, fra i quali quello di venir scisso con maggior facilità dagli alcali: ad esso competerebbe la struttura di N-etere e quindi nitronica (20):

C:O
C_6H_4<>C=N.C_6H_5
N.CH_3 Ö

Poichè i caratteri del mio composto non diversificavano molto da quelli descritti dai detti A.A. per la loro sostanza, ne ho preparato un campione secondo le loro indicazioni. In seguito al confronto posso escludere senz'altro che si tratti di prodotti identici, oltre che per varie particolarità, di cui riferirò nella parte sperimentale, specialmente per il comportamento rispetto agli alcali caustici acquosi diluiti: il mio

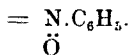
(19) Cfr. anche *H. Rupe* e *G. A. Guggenbühl*. Helvetica chim. Acta, 8, 358 (1925). Durante la stampa della presente Nota (inviata nel Novembre 1926) è stato pubblicato un altro lavoro da H. Rupe e K. Apotheker [(Helvetica chim. Acta, 9, 1049, pubbl 1, XII, 1926)]; essi vi descrivono e studiano il prodotto di riduzione ottenuto dalla sost. di Rupe e Stöklin assegnandogli la costituzione lattimica v. s. formula *b*): alle due forme desmotropiche prima conosciute (v. s. annotazione 14) sarebbe quindi da assegnare la costituzione lattamica *a*). Questo però non cambia sostanzialmente le considerazioni da me fatte sopra. (20) Come giustamente pone in rilievo E. Stöcklin (cfr. Ueber Kondensationen des Isatins mit β.Phenylhydroxylamin. Inaugural Dissertation. Binningen-Basel (1923) pag. 9), a proposito dei due eteri sopramenzionati, la struttura nitronica proposta per l'etere isomero, supposto N-alchilico, spiega bene il suo comportamento anche con gli alcali per la presenza che secondo essa si ammette di doppî legami più facilmente attaccabili.

composto viene prontamente idrolizzato mentre quello degli A.A. citati, come essi stessi dicono, vi si scioglie dapprima con color rosso vinato e per diluizione con acqua *solo dopo qualche tempo* il colore passa al giallo e si separa come intorbidamento l'azossibenzolo.

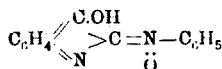
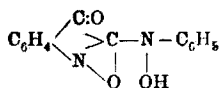
Il fatto che i due prodotti sono differenti ed in particolare la diversità ultima rilevata di comportamento mi sembra che indichino già fin da ora come al derivato di Rupe e Stöcklin è da assegnare la formula «idrossilamminica» III ed al mio la formula «nitronica» II ([21]), senza escludere naturalmente la possibilità che in certe condizioni si possa passare dall'uno all'altro e quindi si possano anche ottenere dall'uno i medesimi derivati che dall'altro sotto l'influenza dei reagenti impiegati, come del resto suppongono giustamente questi A.A.

Oltre che a causa di tal questione, da risolvere definitivamente con altre esperienze, la formazione da me osservata di questo derivato è notevole sia per il differente andamento della reazione rispetto al nitrosobenzolo del gruppo acetilenico per la presenza del nitro-gruppo in orto, sia per la riduzione evidente di quest'ultimo. Per interpretarne però un verisimile meccanismo essa è da mettere in relazione e confronto con quella degli altri prodotti ottenuti in queste ricerche ed in particolare del derivato indolico, riscontrata nell'azione del medesimo nitrosobenzolo sullo stesso o.nitrofenilacetilene in sol. acetica e cloroformica.

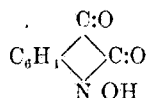
Dalla reazione *in acido acetico glac.*, che nelle esperienze precedenti si era mostrato il più adatto per la formazione di nitroni anche in quei casi nei quali non se ne ottenevano impiegando altri solventi, ho ottenuto due sostanze cristalline, che non contenevano invece alcun residuo

$$= \underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5.$$

Infatti quella che si separò rapidamente ed in quantità piccola è ancora diisatogeno, identificato in questo caso anche per l'analisi. L'altra, pur in quantità scarsa e che rimaneva disciolta nelle madri acetiche, era conosciuta ma non isolata allo stato di purezza a causa della sua affermata particolare trasformabilità, mentre se ne trovano descritti diversi derivati: perciò più che per le proprietà fisiche (non ne è dato neppure un p.° f.° approssimato) e la determinazione anali-

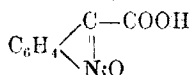
([21]) Ritengo per ora che non siano da prendere in considerazione per esso le altre due formule di struttura:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup C{:}O \\ \\ \diagdown N \diagdown \end{matrix} \!\!>\! C - N - C_6H_5 \quad \text{(C—O ; N—OH)} \qquad C_6H_4\begin{matrix} /\!\!/ C.OH \\ \\ \diagdown\!\!\diagdown N \end{matrix} \!\!>\! C = \underset{\ddot{O}}{N} - C_6H_5$$

tica, ne ho stabilita l' identità preparandone ed analizzando alcuni di tali derivati.

Essa è l' N-ossi-isatina ([22]):

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}C{:}O \\ C{:}O \\ N\,OH\end{matrix}$$

qualificata come derivato *interessante* anche nel Manuale di Chim. Organica del Meyer-Jacobson ([23]): ho trovato che si decompone a 192°-3° con vivace sviluppo gassoso.

Di essa è noto fra altro che, quando sarebbe da aspettarsene la formazione e la separazione, ma l'ambiente abbia un certo grado di acidità o di alcalinità, da origine invece per trasposizione intramolecolare all'acido antrossanico (ne scrivo la formula antranilica, provvisoriamente accettata):

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}C-COOH \\ \| \\ N{:}O\end{matrix}$$

Effettivamente anche il mio prodotto tanto con acido solforico dil., quanto con carbonato sodico si è trasformato in tale acido.

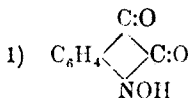
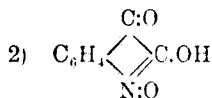
È da porre qui in rilievo che, a giudicare dalla sua formazione nelle condizioni da me realizzate l' N-ossi-isatina appare abbastanza stabile in ambiente di acido acetico *glaciale* ([24]). Ciò mi fa sperare di

([22]) Reissert. Ber., **29**, 641, 648 (1896); **41**, 3923, 3929 (1908); *Heller*, Ber., **39**, 2342, 2345 (1906); **42**, 473, 476 (1909); *Heller*, *Sourdis*, Ber., **41**, 375, 378 (1908); *Heller*, Ber., **57**, 964 in partic. 972 (1924). ([23]) I e II Ediz. Berlino-Lipsia, 1920. Vol. III, 3, pag. 262. ([24]) In realtà la trasformazione dell'N-ossi-isatina in ac. antrossanico è rapida in ambienti acidi od alcalini, ma *acquosi*. E' da supporre inoltre che, siccome prende origine un acido, essa sia più rapida in ambiente alcalino, verificandosi anche in questo caso la regola enunciata da A. Angeli (Monografia: Su alcuni composti ossigenati dell'azoto. — Firenze, Tip. Galileiana, 1907, pag. 31) per la quale i reattivi acidi tendono a formare sostanze di natura basica ed i reatt. alcalini sost. di natura acida. Egli la esprime anche dicendo che gli joni H favoriscono la formazione degli joni OH e reciprocamente.

Usando cautele speciali in esperienze successive, ho potuto estrarla assai pura anche da sol. *acquose*, per aggiunta di ac. solforico dil. alla sol. acq. del suo sale sodico ottenuta con bicarbonato sodico.

poterne preparare maggior quantità allo scopo di studiarla più completamente: ad esempio dal punto di vista della possibilità, che le si può supporre, di presentarsi in diverse forme desmotropiche ([25]) oppure di reagire secondo le formule tautomeriche:

la soprassegnata «idrossilamminica» e la «nitronica»

$$1)\quad C_6H_4\begin{matrix} C{:}O \\ \langle\rangle C{:}O \\ NOH \end{matrix} \qquad\qquad 2)\quad C_6H_4\begin{matrix} C{:}O \\ \langle\rangle C.OH \\ N{:}O \end{matrix}$$

Nelle madri della preparazione in etere ed acido acetico (che ho eseguite con maggiori quantità di sostanze e studiate più completamente) ho constatato la presenza anche ([26]) di notevoli quantità di azossibenzolo: ciò da indizio di una qualche ossidazione operata a spese del nitrosobenzolo ([27]).

Ho ripetuto infine *in soluzione cloroformica,* con piccole quantità di sostanze, la reazione fra o.nitrofenilacetilene e nitrosobenzolo ed ho isolato con assai scarsi rendimenti diisatogeno, N-ossi-isatina ed isatina. Il fatto di non aver ottenuto in questo caso la separazione dell'etere N-fenilico dell'α-isatinossima può esser spiegato da un'esperienza eseguita su quest'ultimo, già formato. Avendone sciolto un poco nel cloroformio assieme ad eccesso di nitrosobenzolo, dopo qualche tempo trovai che esso si era completamenle decomposto dando origine ad azossibenzolo ed isatina, riscontrata appunto nell'esperienza precedente. Poichè proprio in cloroformio il derivato nitronico medesimo si scioglie assai, quest'esperienza pone in rilievo anche l'opportunità di usar solventi nei quali i nitroni, di cui si desideri la formazione con buon rendimento in presenza di nitrosobenzolo, si sciolgano poco, in modo che si sottraggano via via all'azione del nitrosoderivato.

Considerando ora assieme i derivati che ho identificato in queste reazioni del nitrosobenzolo sull'o.nitrofenilacetilene e cioè:

([25]) Per l'isatina si asserì recentemente di aver isolata anche la forma β-isatolica [*G. Heller* e *R. Fuchs*, J. prakt. Ch. **110**, 283 (Ref. Bull. Soc. Chim. [4], **40**, 649)]; cfr. però *A. Hantzsch*, Ber., 58, 685. ([26]) Cfr. annotazione 10 in questa Nota. ([27]) Intorno al potere ossidante del nitrosobenzolo, cfr. annotazioni 30 e 31 in questa Nota e per la sua spiegazione le considerazioni svolte in fine di questa parte generale.

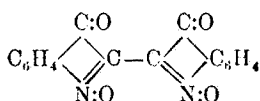
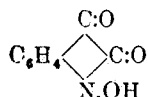
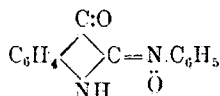
il *diisatogeno :*

$$\begin{array}{c} \mathrm{C{:}O} \qquad\quad \mathrm{C{:}O} \\ C_6H_4\langle\rangle C - C\langle\rangle C_6H_4 \\ \mathrm{N{:}O} \qquad\quad \mathrm{N{:}O} \end{array}$$

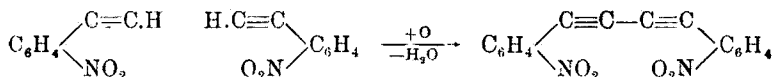
l'*N-ossi isatina :*

$$\begin{array}{c} \mathrm{C{:}O} \\ C_6H_4\langle\rangle \mathrm{C{:}O} \\ \mathrm{N.OH} \end{array}$$

l'*etere N-fenilico dell'α-isatinossima :*

$$\begin{array}{c} \mathrm{C{:}O} \\ C_6H_4\langle\rangle C{=}N.C_6H_5 \\ \mathrm{NH} \qquad \ddot{\mathrm{O}} \end{array}$$

ed anche l'*isatina*, che però si può considerare assieme all'antecedente come suo probabile derivato, risulta evidente come la formazione del nucleo indolico è avvenuta in essi con la riduzione sempre più profonda del residuo nitrico dell'acetilene di partenza.

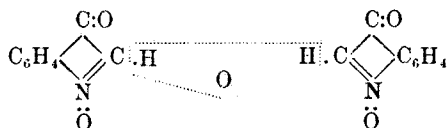
Riguardo alla formazione del diisatogeno si poteva anche pensare che essa avvenisse in seguito a quella dell'o.o.dinitro-difenildiacetilene, operata dal nitrosobenzolo mediante ossidazione dei due idrogeni acetilenici :

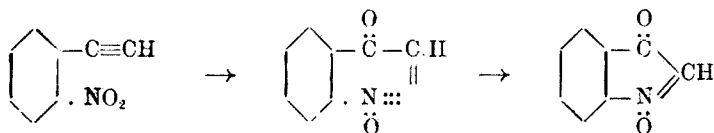
$$C_6H_4\begin{cases} C{\equiv}C.H \\ NO_2 \end{cases} \quad \begin{matrix} H.C{\equiv}C \\ O_2N \end{matrix}\Big\rangle C_6H_4 \xrightarrow[-H_2O]{+O} C_6H_4\begin{cases} C{\equiv}C{-}C{\equiv}C \\ NO_2 \qquad\quad O_2N \end{cases}\!\!\rangle C_6H_4$$

e che questo diacetilene avesse subito quindi la trasposizione intramolecolare in diisatogeno per l'azione di presenza del nitrosobenzolo, quale, come ho accennato da principio, ho trovato poi che esso esercita su altri di questi acetileni o.nitro-sostituiti, non certamente per azione della luce avendo mantenute le preparazioni nell'oscurità. Contro questa ipotesi sta però il fatto seguente: avendo posto a reagire proprio l'o.o.dinitrodifenildiacetilene con nitrosobenzolo nel medesimo solvente, l'ac. acetico nel quale avevo ottenuto maggior quantità di diisatogeno, ed ancora nell'oscurità, ho constatato che non si forma la minima quantità di diisatogeno

Mi sembra quindi logico pensare ad altre ipotesi delle più semplici: che esso si formi ad esempio in seguito ad eliminazione di acqua da prodotti isatogenici preformatisi quali, ad es., l'isatogeno 1) non ancor conosciuto, e la forma tautomerica dell'N-ossi-isatina 2):

1) C_6H_4 (C:O) C.H ...... HO.C (C:O) C_6H_4 2)
N̈ Ö   N̈ Ö

piuttosto che per l'ossidazione da parte del nitrosobenzolo di due molecole dell' isatogeno:

C_6H_4 (C:O) C.H ...... O ...... H.C (C:O) C_6H_4
N Ö   N Ö

Per la formazione dell' isatogeno a sua volta, astraendo dalla possibilità di altre fasi intermedie, si può ammettere che contemporaneamente il nitrogruppo cedendo per l'azione di presenza del nitrosobenzolo un ossigeno al carbonio dell'acetilene adiacente al nucleo si trasformi in nitroso-gruppo, e questo, che si può considerare come non saturo, chiuda il nucleo saturando le sue valenze latenti colle due rimaste libere per lo spezzamento del triplo legame ([28]):

—C≡CH . NO_2 → O C̈—C.H ‖ . N::: Ö → O C̈ CH —N̈ Ö

([28]) **Tale interpretazione d'un possibile meccanismo di formazione di questo particolare composto isatogenico, che ripeto per altri analoghi, non cade ma anzi resulta anche più semplificata accettando l'ipotesi che agli acetileni sia da assegnare la formula con i due carboni bivalenti (cfr.** *G. Bruni*, questa Gazzetta, **34**, II, 459): **R—C—C—R. Per l'acetilene si è condotti ad ammettere che esso reagisca anche secondo la formula tautomerica $C=CH_2$ (cfr.** *E. H. Ingold*, J. Chem. Soc., **125**, 1528 (1924) **referate Chem. Zentr., 95**, II, 1331 (1924).

Nello stesso ordine di idee, l'N-ossi-isatina potrebbe derivare da una reazione analoga nella prima fase e successivamente da un prodotto intermedio nel quale anche le due valenze rimaste libere dal triplo legame fossero state saturate da un atomo di ossigeno liberato dal nitrosobenzolo: il nitroso-gruppo reagirebbe poi in questo caso nella sua forma idrata, cioè come residuo della biossiammoniaca $-N\langle{}^{OH}_{OH}$ (29), eliminando acqua con l'idrogeno acetilenico:

$$C_6H_4\begin{cases}-C\equiv C.H\\ .NO_2\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}-\overset{O}{\ddot{C}}-\overset{\|}{C}.H\\ .NO\end{cases} \xrightarrow{+O\,(da\,2C_6H_5NO)} C_6H_4\begin{cases}-\overset{O}{\ddot{C}}-\overset{O}{\ddot{C}}\,H\\ .NO\end{cases} \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+H_2O} C_6H_4\begin{cases}-\overset{O}{\ddot{C}}-\overset{O}{\ddot{C}}.H\\ .N\langle{}^{OH}_{OH}\end{cases} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\begin{cases}-C{:}O\\ -\underset{OH}{N}\end{cases}\rangle C{:}O$$

Un meccanismo simile a quest'ultimo si può supporre anche per la formazione dell'etere N-fenilico dell'α isatinossima, almeno in una prima fase: ammettendo cioè che dapprima il nitro-gruppo ceda un ossigeno al carbonio acetilenico adiacente al nucleo e contemporaneamente si leghi alla doppia valenza resa libera dal triplo legame, in luogo dell'ossigeno come precedentemente, una molecola di nitrosobenzolo (cfr. passaggio II ⟶ III nello schema seguente). Ma se per la formazione delle sostanze precedenti era sufficiente ammettere la riduzione del nitro- a nitroso-gruppo, in questo caso la riduzione di esso appare più profonda già nel prodotto finale; e precisamente, per completare l'ipotesi, almeno a gruppo idrossilamminico. Per arrivare cioè all'etere N-fenilico dell'α-isatinossima V rimane da spiegare il passaggio dal III al IV dello schema seguente:

(29) *G. Heller*, Ber., **39**, 2339 (1906), ammette pure la formazione di tale aggruppamento, come termine intermedio però della riduzione del gruppo nitrico per addizione di 2H; d'altro lato è da ricordare che il punto di partenza delle belle ricerche di Angeli intorno all'azione del nitrosobenzolo sulle sostanze contenenti doppi legami fu appunto l'ipotesi che il nitrosobenzolo corrisponda ad un etere N-arilico della forma anidridica della biossiammoniaca (Rend. Accad. Lincei, **19**, I, 650 (1910).

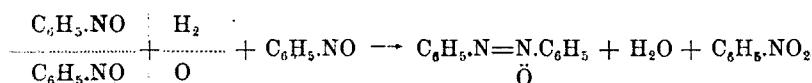
I) $C_6H_4(NO_2)-C{\equiv}C.H$ $\rightarrow$ II) $C_6H_4(NO)-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C.H$ $\xrightarrow{+C_6H_5NO}$

III) $C_6H_4(NO)-\overset{O}{\ddot{C}}-\underset{H}{\dot{C}}=\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5$ $\xrightarrow{+2H}$ IV) $C_6H_4(N{<}^{OH}_{H})-\overset{O}{\ddot{C}}-\underset{H}{\dot{C}}=\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5$ $\rightarrow$

$\xrightarrow{-H_2O}$ V) $C_6H_4{<}^{C:O}_{NH}{>}C=\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5$

A tutta prima, a dir vero, può sembrare inverosimile la formazione di un tal gruppo riducente in presenza di nitrosobenzolo, che a sua volta dà luogo a molteplici azioni di ossidazione ([30]). Però considerando le reazioni cui dà luogo il nitrosobenzolo in presenza di acqua, della quale se ne può sempre ammettere presenti le tracce sufficienti, propongo una spiegazione a mio parere plausibile anche di tale riduzione.

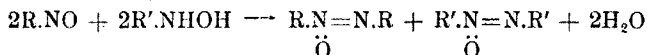
Analogamente a quanto si verifica per le aldeidi nella reazione di Cannizzaro, il nitrosobenzolo si decompone in presenza di acqua (più rapidamente in ambiente alcalino) dando origine a β-fenilidrossilammina, la quale si combina al nitrosobenzolo presente in eccesso con formazione di azossibenzolo ed acqua, ed a nitrobenzolo ([31]):

$$\frac{C_6H_5.NO}{C_6H_5.NO} + \frac{H_2}{O} + C_6H_5.NO \rightarrow C_6H_5.N{=}\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5 + H_2O + C_6H_5.NO_2$$

In presenza invece di sostanze più ossidabili del nitrosobenzolo stesso, l'ossigeno reso libero dall'acqua le ossida e così possono spiegarsi le ossidazioni prodotte dal nitrosobenzolo, sempre accompagnate naturalmente dalla formazione di azossibenzolo.

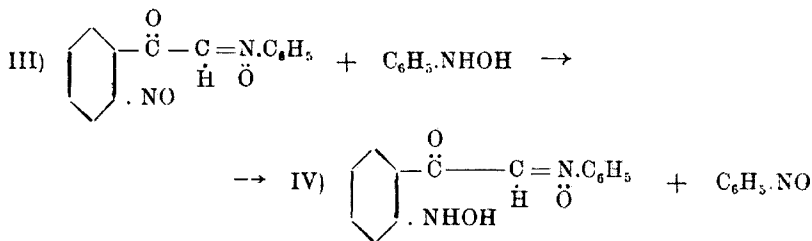
([30]) Notevole, fra altre, quella d'un prodotto inorganico: con nitrosobenzolo è stata realizzata l'ossidazione dell'arsenito sodico ad arseniato, con formazione principalmente di azossibenzolo (Ber., 55, 3007 (1922). ([31]) Confr. *E. Bamberger* (Ber., 33, 1939 (1900). I rendimenti dei prodotti principali della reazione comprovano con buona approssimazione la giustezza di tale ipotesi.

L'interpretazione c. a. venne data però da A. Angeli: Rend. Accad. Lincei (1900) II, 181 e questa Gazzetta, 46, II, 107 (1916).

Ora poichè in tale azione dell'acqua sul nitrosobenzolo è da supporre che prenda origine in una fase intermedia la β-fenilidrossilammina si può pensare che essa, prima di reagire col nitrosobenzolo, in presenza del nitrosoderivato sopra segnato III dia luogo alla reazione di mutua riduzione ed ossidazione, quale si deve ammettere quando si pongono a reagire nitrosocomposti e β-idrossilammine contenenti residui arilici differenti. E' noto infatti che in luogo di azossiderivati asimmetrici si ottiene invece in tal modo una mescolanza di azossiderivati simmetrici ([32]):

$$2R.NO + 2R'.NHOH \rightarrow \underset{\ddot{O}}{R.N{=}N.R} + \underset{\ddot{O}}{R'.N{=}N.R'} + 2H_2O$$

Reagendo cioè la β-fenilidrossilammina sul nitrosoderivato intermedio III si può supporre che si abbia l'analoga trasformazione:

$$\text{III)}\ C_6H_4\begin{cases}-\overset{O}{\ddot{C}}-\underset{H}{\dot{C}}=\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5\\ .NO\end{cases} + C_6H_5.NHOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{IV)}\ C_6H_4\begin{cases}-\overset{O}{\ddot{C}}-\underset{H}{\dot{C}}=\underset{\ddot{O}}{N}.C_6H_5\\ .NHOH\end{cases} + C_6H_5.NO$$

Quest'ultimo composto IV finalmente, ancor prima di reagire con i nitrosoderivati presenti, ed eliminando acqua intramolecolarmente, come è segnato prima, darebbe origine al nucleo indolico, la formazione del quale è assai pronta, come generalmente quella dei nuclei pentagonali ed esagonali; così potrebbe venir spiegata l'ultima fase della formazione dell'etere N-fenilico dell'α-isatinossima.

Ringrazio la laureanda in Chimica e Farmacia Sig.na Ester Ragionieri dell'aiuto prestatomi nell'esecuzione di queste ricerche.

([32]) Cfr. *E Bamberger*, Ber., 30, 2278. Soltanto recentemente è stato possibile ad Angeli, ossidando con un suo nuovo metodo azoderivati asimmetrici, di ottenere una lunga serie di questi azossicomposti asimmetrici, e poichè essi si presentano in due forme isomere, egli ha stabilita la struttura del gruppo caratteristico degli azossiderivati, ora da tutti ammessa (cfr. ad es., Atti Accad. Lincei, **22**, I, 204).

PARTE SPERIMENTALE.

Nitrosobenzolo ed o.nitrofenilacetilene in sol. eterea.

Diisatogeno. Etere N-fenilico dell'α-isatinossima (p. dec. 195-196°). — Dopo alcuni saggi orientativi eseguiti su piccola scala, uno dapprima nelle proporzioni di 1 mol. dell'acetilene per 2 mol. del nitrosocomposto, di cui dopo separazione dei prodotti formatisi venne aggiunta una 3ª mol., ho ripetuto due esperienze con maggior quantità di sostanze e per brevità descrivo le condizioni ed i risultati di queste, del resto in tutto analoghe alle precedenti.

I due prodotti secchi e polverizzati venivano disciolti nella quantità sufficiente di etere secco, nelle proporzioni di 1 mol. del nitroacetilene per 3 del nitrosoderivato, lasciando poi a sè all'oscuro ed a temp. ordinaria il recipiente, immerso dapprima in acqua per il più forte quantitativo (I prep. gr. 5,9 di o.nitrofenilacetilene e gr. 13 di nitrosobenzolo; II prep. gr. 8,83 del 1° e gr. 19,3 del 2°).

Con rapidità diversa, a seconda della temp. ambiente (2-3 giorni in estate, quattro o cinque volte tanto nell' inverno), mentre il colore del liquido passava dal verde smeraldo al rosso aranciato bruno, si completava la separazione di una mescolanza cristallina; molto prontamente si separavano cristallini prismatici rosso-cinabro in piccola quantità, poi più lentamente, ma anche in assai maggior copia, ciuffetti di aghi piatti di color rosso-aranciato, la deposizione dei quali accelerai nelle ultime preparazioni innescando con tracce di essi, prima ottenute, ciò che evitava la permanenza in sol. del prodotto in presenza del nitrosobenzolo, aumentandone così certamente il rendimento ([33]). Questo in mescolanza greggia lavata con etere fu per la I preparazione di gr. 1,20 dai quali vennero separati gr. 0,04 del rosso-cinabro (diisatogeno); nella II prep. di gr. 2,78 pure di mescolanza greggia, dalla quale venne separata una piccola quantità del diisatogeno nelle stesse proporzioni circa, che antecedentemente. Lasciando a sè c. s. le madri delle preparazioni dopo averne raccolta una prima porzione della mescolanza sopra descritta (nella II preparazione ho ripetuto 4 volte tale operazione) ho notato in più d'una occasione che assieme al prodotto rosso-aranciato

([33]) Vedi Parte generale ed in questa Parte sperimentale, l'azione del nitrosobenzolo sull'etere N.fenilico dell'α-isatinossima, in cloroformio.

si deponevano pochi, piccoli gruppi tondeggianti di prismetti tozzi di color violetto così intenso da apparir nero e che dànno colorazione violetta al cloroformio.

Le due sostanze prima citate, venivano assai nettamente separate, riprendendone la mescolanza a freddo con acetone nella quantità sufficiente a disciogliere la rosso-aranciata: rimanevano così indisciolti i cristalli di color rosso-cinabro, che si raccoglievano per filtrazione. In queste esperienze a causa della loro esigua quantità essi vennero identificati col *diisatogeno* per il confronto con questo, quanto per le loro proprietà a comune con esso; si disciolgievano in acido solforico conc. con color violetto; trattati in acido acetico glac. con polvere di zinco, davano soluzione azzurra, che per diluizione con acqua separava indaco.

La sol. acetonica filtrata per successive concentrazioni forniva porzioni assai pure del prodotto rosso-aranciato.

Le porzioni di esso provenienti dalle madri acetoniche ultime fortemente concentrate, quanto dalle madri delle preparazioni, come ho accennato sopra, risultavano impure anche di tracce del prodotto violanero: per queste ho trovato utile riprenderle a caldo con benzolo: vi si discioglie più che altro il prodotto violetto, che per raffreddamento rimane in sol. mentre si separa quasi completamente il rosso-aranciato reso così più puro. Le madri benzoliche poi, evaporate, dànno una mescolanza dalla quale riscaldando con assai alcool rimangono indisciolti i cristalli violetti: di questi così isolati in piccolissima quantità, ho visto soltanto che si decompongono quasi esplosivamente a 189°, si sciolgono anche a freddo in cloroformio (v. s.) e si decolorano con idrato potassico acquoso.

Per l'analisi il prodotto rosso-aranciato venne purificato ancora da acetone infino a che apparve omogeneo più che in base all' invariabilità del p. dec., giacchè ho constatato che questo dipende dalla rapidità del riscaldamento e perfino dalla qualità del vetro dei tubetti a p. f.: ho osservato p. dec. anche a 197-198°.

Scaglie allungate, minute, rosso-aranciate, con riflessi metallici giallastri, p. dec. 195-196° con sviluppo gassoso: fu seccato nel vuoto su ac. solforico ed a 100° per 20'.

trov. %: C 70,50; H 4,48; N 11,86.

per $C_{14}H_{10}N_2O_2$ calc. : 70,59; 4,20; 11,76.

La sostanza è assai solubile anche a freddo in cloroformio, molto più a caldo; poco anche a caldo in tetracloruro di carbonio; in benzolo assai poco sol. a freddo, non molto a caldo, pochissimo in etere; in alcool poco a freddo, discretamente a caldo e nell'acetone, impiegato per la sua purificazione, poco a freddo, assai a caldo.

La sost. medesima si è mostrata assai stabile all'azione della luce solare diretta; si scioglie in ac. solforico conc. a freddo, con colore aranciato-rosso; per riscaldamento con sol. acq. di permanganato potassico svolse nitrosobenzolo, riconosciuto all'odore e con le cartine reattive preparate con sol. acq. dil. di idrossilammina ed α-naftolo ([34]) e con esse ne riconobbi pure lo svolgimento, bollendola con liq. del Fehling, che a caldo si riduce.

Con sol. ammoniacale di cloruro rameoso essa dette un precipitato azzurro cobalto insol. in acqua: la sua sol. acetonica con ossido mercurico giallo si decolora dando un precipitato rosso: formazioni probabili di sale o lacca sulle quali non ho insistito riserbandomi di fare altre ricerche. Disciolta in ac. acetico glac. depose dopo alcuni giorni cristallini di indaco: molto più rapida è la trasformazione aggiungendo anidride acetica alla sua sol. acetica.

Confronto della sost. p. dec. 195-196° col prodotto di H. Rupe ed E. Stöcklin ([35]). — Il prodotto di condensazione fra isatina e β-fenilidrossilammina, descritto da questi AA., venne preparato facendole reagire in alcool a caldo secondo le loro indicazioni e risultò in tutto corrispondente alla loro descrizione. Allo scopo di confrontare i colori dei cristalli quanto delle soluzioni con quelli del mio, il prodotto greggio della reazione venne ricristallizzato da alcool impiegando un po' di nero vegetale: il p. dec. mi risultò 211° con sviluppo gassoso e per prodotto dalle madri di qualche grado superiore (214-215°) riscaldandolo però rapidamente.

Un piccolo campione assai puro del mio prodotto venne pure ricristallizzato da alcool: una parte della sol., diluita un po' con alcool, venne trattata pure con nero c. s. a caldo; ambedue le porzioni di cristalli avevano gli stessi caratteri: in tubetto a p. f. di vetro normale e scaldando rapidamente avevano p. dec. 194° con sviluppo gassoso: la mescolanza di essi con i cristalli p. dec. 211° (sec. *R. ed S.*) si decompose con sviluppo di gas a 187°.

Anche da alcool il mio prodotto si presentava in aghi corti molto schiacciati di color rosso-aranciato con riflesso metallico giallastro, mentre il prodotto di R. ed S. si presentò in aghi lunghi un po' schiacciati riuniti a ciuffi, di color aranciato, brillanti ma privi del particolare riflesso sopradescritto: le soluzioni alcooliche dei due prodotti, trattate con nero, presentavano la stessa gradazione di tonalità che i cristalli.

([34]) *L. Alessandri*, **Rend. Accad. Lincei, 19, II,** 125 (1910). ([35]) Helvetica Chim. Acta, **7,** 557 (1924).

Ma la differenza più notevole e significativa risultò dal seguente saggio. Come indicano gli AA. citati ed ho ripetuto in confronto, il prodotto p. dec. 211° si scioglie in parte in poca sol. acq. molto diluita di soda caust. con color rosso vinato, che per diluizione con acqua *dopo qualche tempo* passa al giallo, separandosi minutissimi fiocchi cristallini aranciati ed intorbidandosi: il mio prodotto si scioglie lentamente ma completamente nella sol. di soda caust. della stessa conc. con colore giallo paglia, *presto* poi il liq. si intorbida e si avverte assai intenso odore di nitrosobenzolo. Aggiungo che il prodotto di R. ed S. si scioglie in ac. solforico conc. a freddo, con color rosso sangue ([36]): per il mio v. s.

Scissione idrolitica della sost. p. dec. 195-196°. Isatina e p.ammino-fenolo. — Gr. 0,1 di sost. sospesi in 3 cc. di ac. solforico al 25 °/₀ per riscaldamento passarono in soluzione con colorazione aranciata intensa poi rapidamente, scaldando all'ebollizione, dettero sol. gialla un po' bruna e tracce di resina. Per raffreddamento si deposero cristallini che raccolti e purificati da alcool si presentarono come prismetti di color aranciato un po' bruno p. f. 200° anche, e senza rammollire, in mescolanza con isatina, della quale avevano tutti i caratteri fisici e chimici. Infatti oltre a dare la reazione dell' indofenina ed alle colorazioni con soda acq. dil. fornirono un fenilidrazone identico al β.fenilidrazone dell' isatina, descritto da tempo.

Le madri solforiche rese debolmente alcaline con ammoniaca, dettero un precipitato microcristallino un po' bruno, che purificato da acetone si presentò in scagliette quasi incolore p. f. 187° con imbrunimento: la loro mescolanza con p.amminofenolo al calore si comportò ugualmente, senza rammollire. Inoltre come esso si comportavano rispetto alla sol. di percloruro di ferro ed alla sol. di alcali caustico: per una sicura identificaziono ne venne preparato il benzoilderivato che risultò avere le proprietà descritte per il dibenzoilderivato del p.amminofenolo.

Riduzione della sost. p. dec. 195 196°. Derivato α-anilinico dell'isatina. — Dopo una prima esperienza fatta con gr. 0,24 di sostanza, la riduzione venne ripetuta nelle medesime condizioni, come segue.

A gr. 0,50 di sost. polverizzati, in parte sciolti in parte sospesi in 300 cc. di etere, a freddo, venne aggiunto amalgama di alluminio preparato da gr. 4 di metallo granulato. Si agitò di quando in quando aggiungendo successivamente delle gocce di acqua. Il colore della sol. passò assai rapidamente al rosso vinato: dopo 2 ore ca. non v'era più composto inalterato essendo il colore c. s., più scuro. Allora la soluzione

([36]) *E. Stöcklin,* Ueber Kondensationen des Isatins mit β-Phenylhydroxylamin. Inaugural Dissertation. Binningen-Basel (1923) p. 35.

eterea filtrata venne completamente evaporata ed il residuo ripreso con benzolo: la sol. venne concentrata, finchè per raffreddamente si ottennero cristalli di color violetto così intenso da apparir neri, con lieve riflesso metallico. Questi vennero purificati dal medesimo solvente filtrando da un po' di pulviscolo: ricristallizzati per l'analisi pure da benzolo assieme ad altri precedentemente ottenuti si presentarono in fine come aghetti di color c. s. con leggero riflesso metallico rosso-violaceo, che dettero polvere violetta: seccati nel vuoto su ac. solforico per 24 ore fusero a 121°,5 senza sensibile rammollimento [37]; la determinazione di azoto su gr. 0,0511 di sostanza, dette:

trov. %: N 12,26.
per $C_{14}H_{10}ON_2$ calc. : 12,61.

La sost. si scioglie in benzolo con colore rosso vinato: è assai sol. in alcool impartendogli color giallo-aranciato-bruno: in sol. alcoolica di potassa si scioglie con intenso colore azzurro come vien descritto per il derivato α-anilinico dell' isatina (loc. cit.).

Dalle madri benzoliche prime evaporate con etere di petrolio e successivamente dall'estratto petrolico con acqua venne estratta dell'anilina: esse contenevano anche prodotti diversi e di riduzione più profonda (odore indolico), i quali vennero trascurati non cristallizzando che scarsamente.

Azione della fenilidrazina sulla sost. p dec. 195-196°. α-fenilidrazone dell' isatina. — Anche questa esperienza venne eseguita due volte con le stesse quantità di sostanze: i rendimenti furono alquanto diversi in relazione certamente alle variazioni di diluizione e di riscaldamento.

A gr. 0,24 di sost. disciolti a lieve calore in ac. acetico acquoso al 50 % ca. venne aggiunta la sol. in poco ac. acetico al 25 % di gr. 0,13 di fenilidrazina; mantenendo calda c. s. la sol., si separarono presto cristallini minutissimi di colore più scuro della sost. di partenza, col p. dec. 225-226°; dopo alcuni minuti di riscaldamento vennero raccolti a caldo e lavati prima con ac. acetico al 25 %, poi con acqua; nel caso più favorevole raggiunsero circa la metà del peso della sost. di partenza. Dalle madri ottenni prodotti diversi e probabilmente in mescolanza.

Purificando da benzolo il prodotto ottenuto, notai che, mentre a caldo da sol. conc. si avevano cristalli omogenei, separati questi si ot-

[37] L'α-anilisatina secondo la letteratura fonde invero a 126° (v. cit. Parte gen.), ma non ho potuto insistere nella purificazione della piccola quantità di prodotto di cui disponevo; del resto il risultato dell'analisi e le proprietà non lasciano dubbi sull'identità del prodotto.

teneva una mescolanza di scaglie più scure rosso-violacee sviluppate e lucenti e di cristallini più chiari di color rosso-pomodoro. Separate meccanicamente le scaglie, trovai che scaldate in tubetto a p. f. fra 175° e 180° si opacavano divenendo di color rosso mattone; mantenute qualche tempo a 180° poi scaldate gradualmente finivano per decomporsi a 235° con imbrunimento e vivace sviluppo gassoso. Del resto osservai una trasformazione analoga lasciando a sè a lungo nelle madri a temp. ordinaria le scaglie più scure. Essendomi così reso conto che si trattava d'un unico prodotto, ho finito per ricristallizzare due volte da alcool tutte assieme le porzioni ottenute di prodotto analogo ed ottenni così aghetti aggruppati a stella di color rosso-scuro con riflessi metallici verdastri, p. dec. 236° con imbrunimento e vivacissimo sviluppo gassoso; per l'analisi li seccai a 100° per mezz'ora:

trov. %: N 17,75.

per $C_{14}H_{11}N_3O$ calc. : 17,72.

Per tale risultato ed i suoi caratteri è da identificare con l'α-fenilidrazone dell' isatina ([38]).

Prodotti dalle madri primitive della sost. p. dec. 195-196°. Composto incoloro p. f. 150-151°; azossibenzolo; acido formico. — Le madri eteree delle preparazioni eseguite con maggiori quantità e le medesime proporzioni di sostanze, quando non deponevano più dei prodotti cristallini descritti sopra anche lasciate a sè qualche tempo, vennero concentrate molto fortemente; contenevano ancora del nitrosobenzolo, che passava in parte col solvente ed in quantità variabili (piccole però) a seconda del tempo trascorso e della temp. ambiente. Lasciate così a sè dopo qualche tempo cominciavano a deporre con gran lentezza cristallini incolori, che vennero raccolti ed eventualmente purificati per distillazione in corrente di vapore da nitrosobenzolo separatosi assieme.

Dopo molte settimane ho riunite tutte queste madri dalle 4 preparazioni analoghe cacciandone completamente l'etere, ma non si separarono quantità apprezzabili del medesimo composto. Allora ripresi il residuo oleoso bruno, a freddo, più volte, con etere di petrolio, fino a che questo dette per evaporazione solo un debole residuo oleoso. Evaporato il solvente da tutti gli estratti petrolici riuniti, rimase un olio giallastro che al contatto d'un cristallo di azossibenzolo si rapprese in una massa cristallina; asciugata su piastra pesava quasi 8 gr. e presentava tutti i caratteri di azossibenzolo. Estraendo con sol. acq. di carbonato sodico l'etere di petrolio distillato e l'etere solforico dall'ultima concen-

([38]) *T. Sandmeyer*, Ztsch. f. Farben. u. Textilchemie, **2**, 130; *A. Baeyer*, Ber. **16**, 2190; *G. Heller*, Ber., **40**, 1298.

trazione potei riconoscere nella sol. acq. la presenza di tracce di acido formico.

Il prodotto rimasto indisciolto in etere di petrolio era una massa bruna vischiosa; diluita con un po' d'alcool fornì lentissimamente altre piccole porzioni di prodotto incoloro con i caratteri di quello prima ottenuto: ne ebbi così in tutto gr. 2,5 ca.

Ne purificai la maggior parte da acetone fino a p. f. costante ottenendolo in prismi bene sviluppati ancora lievemente colorati in bruniccio, brillanti: ricristallizzati due volte da benzolo si presentò in aghetti brillanti quasi incolori p. f. 150–151° in liq. rosso-bruno, che sovrascaldato svolgeva gas verso 175°. Venne polverizzato e seccato p. anal. a 100° per 15'.

trov. %: C 65,90; H 4,11; N 10,93.
per $C_{14}H_{10}O_3N_2$ calc. : 66,14; 3,93; 11,02.

In alcool et. la sost. è discretamente sol. a caldo, assai poco a freddo. Non ha sapore dolce. Si scioglie in ac. solforico conc. senza colore; è solubile in soda caustica acq. dil. e bollendo questa soluzione riconobbi anilina nel distillato, mentre a freddo la sol. alcalina non ne cede all'etere.

Per la piccola quantità di prodotto di cui disponevo non ho potuto riconoscere sicuramente gli altri prodotti dall'idrolisi alcalina rimasti disciolti come sali nel liq. acq.: a seconda delle condizioni realizzate in piccoli saggi preliminari ho ottenuto prodotti diversi in mescolanza (ac. antranilico ?) o prodotti molto alterabili e non ho perciò insistito in questa ricerca.

In base al resultato dell'analisi ed alle poche osservazioni fatte mi sembra prematuro proporre per questo prodotto delle formule di costituzione.

NITROSOBENZOLO ED O.NITROFENILACETILENE IN SOL. BENZOLICA.

Diisatogeno. Etere N-fenilico dell'α-isatinossima. Composto incoloro p. f. 150-1°. — Le diverse esperienze in questo solvente vennero eseguite con piccole quantità di sostanze prima per rendermi conto della natura dei prodotti, che ne prendono origine, poi più che altro del loro rendimento con diverse proporzioni di reagenti, per giudicare della convenienza di cambiare tali condizioni di esperienza rispetto a quelle prime realizzate e sopradescritte: perciò accenno brevemente ai resultati di due soli dei 4 saggi fatti.

Vennero sciolti nella quantità sufficiente di benzolo secco: prima preparazione gr. 0,49 di o.nitrofenilacetilene (1 mol.) e gr. 0,4 di nitrobenzolo (1 mol. ca.) seconda preparazione gr. 0,45 del primo (1 mol.) e gr. 1 del secondo (3 mol.). Le soluzioni avvenivano con raffreddamento ma essendo nell'estate (temp. amb. 27° ca.) raffreddai meglio con acqua corrente poi lasciai a sè alla temp. c. s., all'oscuro: in tali condizioni notai viraggio verso il rosso-bruno già dopo 1 ora.

Dopo 48 ore ca. vennero raccolti e lavati con benzolo i cristalli separatisi prontamente e che più non aumentavano; presentavano tutti i caratteri di quelli dell'etere N-fenilico dell'α-isatinossima prima descritto, con cui vennero identificati per confronto: il prodotto greggio della prima preparazione pesava gr. 0,02, della seconda preparazione gr. 0,06.

Le madri benzoliche della prima prep., che contenevano ancora un po' di nitrosobenzolo, vennero completamente evaporate a freddo poi riprese con eccesso di etere, che filtrato e lasciato a sè dette tracce delle sostanze descritte sotto per l'analoga soluzione della seconda preparazione, ed anche concentrato tracce minime di prodotti non identificabili.

Le madri benzoliche della seconda prep. contenevano assai più nitrosobenzolo: evaporate c. s. vennero riprese con eccesso di etere, che disciolse quasi completamente il residuo: filtrato e lasciato a sè innescato col prodotto nitronico p. dec. 195-6° (etere N-fenilico dell'α isatinossima) ne dette una traccia assieme a pochissimi gruppetti di cristallini apparentemente neri, che davano sol. violetta col cloroformio ed al confronto resultarono identici a quelli ottenuti facendo la reazione in sol. eterea. Le loro madri, contenenti ancora notevole quantità di nitrosobenzolo, dopo concentrazione, innescate c. s. dettero altra piccola quant. di comp. nitronico ed un po' di diisatogeno riconosciuto per confronto.

Le madri di queste due preparazioni evaporate vennero unite ad altre di 2 prep. precedenti analoghe e lasciate a sè: dopo quasi tre mesi trovai che avevano deposti cristallini incolori, prismatici, p. f. 148-9° in liq. rosso-bruno (pochi cgr. in tutto). Purificati da alcool con un po' di nero animale si presentarono con i caratteri del prodotto incoloro p. f. 150-1°, ottenuto dalla reaz. in sol. eterea, e col quale l'identificai per il confronto ed il p. f. della mescolanza, che avvenne senza abbassamento nè rammollimento.

NITROSOBENZOLO ED O.NITROFENILACETILENE IN SOL. ACETICA.

Diisatogeno. N.ossi-isatina. Azossibenzolo. — Dopo 2 saggi orientativi con pochi cgr. di sostanza ho ripetuta più volte la preparazione con maggiori quantità di prodotti dapprima unendo 1 mol. di o.nitrofenilacetilene (gr. 1,47) con 2 mol. di nitrosobenzolo (gr. 2,2), poi 1 mol. del primo (gr. 2,95) con 3 mol. del secondo (gr. 6,5) ed un'altra volta con quantità doppie dell'ultima: però ebbi miglior rendimento dalla penultima, che perciò descrivo.

Le due sostanze vennero disciolte nella quantità necessaria e sufficiente a freddo di ac. acetico glac. e tutto lasciato a sè al buio alla temperatura ordinaria (20° ca.). Già dopo due ore ca. il colore della sol. era passato al verde-bruno, dopo altre 2 h. $^1/_2$ al rosso-bruno e si separarono assai rapidamente cristallini minuti rosso-scuro.

Dopo 7 giorni, giudicando completata la reazione, questo prodotto venne raccolto su filtro alla pompa e lavato con ac. acetico: greggio pesava gr. 0,08; purificato assieme alle porzioni analoghe dalle altre preparazioni (pure in ac. acetico) da cloroformio bollente, concentrando il filtrato a caldo per la lieve differenza di solubilità fra caldo e freddo, si presentò in minutissimi prismetti rosso-cinabro con lieve riflesso metallico grigio, p. dec. 267° con sviluppo gassoso. Seccati nel vuoto su ac. solforico ed a 100° per $^1/_2$ h. dettero:

trov. %: N 9,69.

per $C_{16}H_8N_2O_4$ calc. : 9,59.

Il prodotto anal. si scioglie in ac. solforico conc. a freddo con color violetto; scaldato da solo sopra al p. dec. in tubetto svolge vapori violetti; sospeso in ac. acetico per aggiunta di polvere di zinco dà sol. azzurra, che per diluizione con acqua dà precipitato di indaco. Venne confrontato e identificato col *diisatogeno* preparato 1° sec. Baeyer da o.o.dinitrodifenildiacetilene per soluzione in ac. solforico conc. ([39]) e 2° dal medesimo diacetilene in sol. benzolica per azione della luce solare diretta ([40]).

Dopo essermi assicurato che le madri acetiche primitive filtrate contenevano ormai assai poco nitrosobenzolo inalterato, esse furono evaporate completamente nel vuoto su ossido di calcio, nell'oscurità. Ottenni così uno sciroppo rosso-bruno, contenente alcuni cristallini e

([39]) Ber., 15, 52 (1882). ([40]) Helvetica Chim. Acta, 4, 636 (1921).

che ripresi senz'altro più volte con etere di petrolio fino a che la massa residua si fu fatta molto vischiosa.

Gli estratti petrolici riuniti ed evaporati completamente contenevano del nitrosobenzolo ed un po' di ac. acetico: l'olio residuo innescato con un cristallo di azossibenzolo cristallizzò ed i gr. 0,8 di prodotto greggio vennero identificati per accurato confronto appunto per *azossibenzolo.*

Il residuo vischioso dall'estrazione con etere di petrolio venne ripreso a freddo con cloroformio in quantità da portarlo in sol. senza però disciogliere i cristalli: lasciando a sè si separarono gr. 0,49 di prismetti aranciati-bruni p. dec. 180-1° con sviluppo di gas (altre volte p. dec. 183-4° e fino 186-7° sempre c. s.). Le madri evaporate ad $^1/_3$ ca. a freddo, dettero gr. 0,07 di prodotto identico al sopradescritto. Ho tentato in questa ed in altra preparazione di isolare altro od altri prodotti cristallini con solventi diversi ed estrazione con soluzione di carbonato sodico ma con resultati scarsi e non degni di nota.

Il prodotto così ottenuto, riunito ad altro identico da altre preparazioni, venne purificato dapprima da cloroformio bollente poi ancora da acetone: oltre ad assicurarmi dell'omogeneità dei cristalli che ottenevo per giudicare della loro purezza riscaldavo nello stesso bagno le porzioni successivamente ottenute cambiando solv. e dalle madri, poichè variano assai le temperature di decomp. secondo la rapidità del riscaldamento e secondo la qualità del vetro dei tubetti a p. f. Ebbi così infine prismi rosso-aranciati raggruppati a stelle, che seccati a 100° per 20′ si decomponevano in tubetto di vetro normale a 192-3° con vivace sviluppo gassoso.

trov. $^0/_0$: N 8,72.

per $C_8H_5O_3N$ calc. : 8,59.

La sostanza è poco sol. anche a caldo in cloroformio, benzolo ed etere; assai sol. anche a freddo in alcool etil. e metil., assai sol. a caldo in acetone non molto a freddo, assai poco in acqua a freddo.

Si scioglie, a freddo, in sol. acq. di bicarbonato e carbonato di sodio con intenso color violetto, che scompare molto lentamente a temperatura ordinaria per la sol. con bicarbonato: in soda caustica acq. al 20 $^0/_0$ si scioglie senza colorarla ed anche per molto più forti diluizioni appena si avverte una colorazione violacea fugace. Pure a freddo si scioglie in ac. solforico conc. con color rosso-aranciato bruno: sovrapponendo a questa soluzione del benzolo *commerciale* l'acido finisce per colorarsi in azzurro intenso della tonalità stessa che dà l'isatina (reaz. dell'indofenina).

La sostanza per l'analisi ed alcune di queste proprietà è da identificare indubbiamente con l'*N-ossiisatina*, ma poichè di questa si hanno

nella letteratura (vedi cit. nella parte gen.) descrizioni incomplete, ho preferito prepararne alcuni dei derivati conosciuti, piuttosto che eseguire altre determinazioni sul mio prodotto.

Azione di anidride acetica sulla sost. p. dec 192-3°. Acetilderivato dell'N-ossiisatina. — Ripetei due volte questa reaz. complessivamente su gr. 0,25 di sost. nelle condizioni, che riassumo, non essendo stato il rendimento sensibilmente diverso per le varianti in esse realizzate.

La sost. disciolta in poca anidride acetica venne brevemente riscaldata: la sol. gialla fu ripresa con acqua e sol. acq. di carbonato sodico ed i cristalli gialli così separatisi raccolti e lavati (greggi di peso complessivo gr. 0,20, p. f. 150°) vennero purificati da benzolo. Prismi tabulari giallo aranciato p. f. 151°: seccati a 100° per 15' dettero:

trov. %: N 7,19.

per $C_{10}H_7O_4N$ calc. : 6,83.

Per l'analisi ed i loro caratteri sono da identificarsi con l'acetil-N-ossiisatina già conosciuta ([41]).

Azione di fenilidrazina sulla sost. p. dec. 192-3°. Mono- e di-fenilidrazone dell'N-ossiisatina. — Piccola quantità di sostanza riscaldata brevemente con fenilidrazina in soluzione alcoolica dette per raffreddamento scaglie gialle p. dec. 217-8° con sviluppo gassoso, che corrispondono per i caratteri di solubilità anche nell'alcali caust. acq. dil. col monofenilidrazone dell'N-ossiisatina già descritto ([42]).

Allo scopo di aver maggior quantità di prodotto in condizioni meglio definite e più sicuramente identificarlo, gr. 1 di sost. (p. dec. 192 3°) vennero disciolti in gr. 2 ca. di alcool e addizionati di gr. 0,26 di fenilidrazina (4 mol. di questa per 1 della sost.) fatti bollire a ricadere per 1 ora. All'aggiunta della fenilidrazina il colore del liq. passò dall'aranciato al giallo e presto si separarono cristalli gialli che si sciolsero lentamente nella prima mezz'ora di eboll. Venne poi cacciato completamente l'alcool ed il residuo ripreso con acqua acidulata d'ac. acetico; infine il prodotto venne raccolto lavato e seccato (gr. 0,24 di prod greggio, p. f. non netto verso 164°), Lo sciolsi quindi in cloroformio ed alla sol. limpida aggiunsi eccesso di etere di petrolio: si deposero dapprima aghetti minutissimi di color giallo intenso e poi lentamente aggregati semisferici di aghetti di color arancio. Raccolti assieme e lavati con la mescol. di solventi c. s. trovai che in alcool a freddo si sciogli evano i crist. gialli: gli aranciati rimasti indisciolti avevano p. f. 173° con leggero sviluppo gassoso e corrispondono ai caratteri del difenilidrazone descritto nella cit. precedente. In benzolo

([41]) Ber., 39, 2345 (1906). ([42]) Ber., 39, 2346 (1906).

invece rimaneva indisciolta anche a caldo la sost. gialla, che si decomponeva a 211° con sviluppo gassoso.

Vennero perciò evaporate le madri cloroformiche-petroliche e la separazione della mescolanza venne fatta riprendendo con benzolo bollente in quantità da lasciare indisciolta un po' della sostanza meno solubile. Per raffreddamento ebbi gr. 0,12 di cristalli che vennero purificati p. analisi ancora dal medesimo solvente: ciuffi di aghetti gialli ben sviluppati, brillanti p. dec. 218-9° con vivace sviluppo gassoso, che seccati su ac. solforico ed a 100° per 20' dettero:

trov. %: N 16,78.

per $C_{14}H_{11}O_2N_3$ calc. : 16,60.

Tale sost. per questo risultato ed alcuni suoi caratteri sarebbe da ritenere identica al monofenilidrazone dell'N-ossi-isatina già conosciuto (cit. prec.), come al prodotto prima qui descritto (p. dec. 217-8°), rispetto al quale però mi resulterebbe fra altro differentemente solubile in benzolo: solo avendo a disposizione maggior quantità di prodotti potrò risolvere la questione.

Dalle madri benzoliche del prod. analizzato cambiando solvente (alcool) e poi di nuovo con benzolo separai altra porzione di esso e dell'altro a più basso p. f., meno puro.

Azione degli acidi e degli alcali sulla sost. p. dec. 192-3°. Acido antrossanico — La sost. p. dec. 192-3° disciolta in sol. di carbonato sodico, lasciando a sè per un certo tempo a temp. ordinaria, assai rapidamente scaldando, per acidificazione successiva con ac. solforico da cristallini quasi del tutto incolori p. dec. 191° con svolgimento gassoso. Al medesimo comp. essa da origine per trattamento con acido, come segue

A gr. 0,16 di sost. p. dec. 192-3° sciolti in acqua all'ebollizione aggiunsi cc. 1 di ac. solforico al 25 % e bollii per 20' ca. Il colore della sol. passò dall'aranciato intenso ad una tonalità assai meno intensa ed infine si separarono pochi aghetti incolori: filtrando a caldo e lasciando raffreddare raccolsi gr. 0,1 di cristalli c. s. lievemente colorati in bruno. Purificati da benzolo per analisi si presentarono in ciuffi di cristalli c. s. p. dec. 192° con subitaneo e vivace sviluppo gassoso: vennero seccati a 100° per 15' ca. e la determinazione di azoto su gr. 0,0558 di sost. dette:

trov. %: N 8,57.

per $C_8H_5O_3N$ calc. : 8,59.

La sostanza sciolta in acqua le impartisce reazione nettamente acida: ridotta con solfato ferroso in soluzione ammoniacale da origine

ad isatina ([43]): per l'analisi e queste sue proprietà è da identificare coll'acido antrossanico già descritto ([43]) e conosciuto come prodotto di trasformazione dell'N-ossiisatina mediante acidi e alcali.

O.O.DINITRO-DIFENIL-DIACETILENE E NITROSOBENZOLO IN SOL. ACETICA.

Gr. 1 del diacetilene ([44]) (1 mol.) vennero uniti a gr. 1,5 di nitrosobenzolo (4 mol.) in 35 cc. di ac. acetico glac.: in tal modo il nitrosocomposto passò completamente in soluzione mentre la maggior parte del diacetilene rimase indisciolta: lasciai a sè all'oscuro ed a temperatura ordinaria. Dopo due mesi ca. aggiunsi altri gr. 1,4 di nitrosobenzolo e lasciai ancora a sè e. s.: in tutto per 4 mesi meno una settimana. Trovai allora che la sol. s'era colorata in rosso-bruno ed era rimasto indisciolto prodotto coll'aspetto del diacetilene di partenza: infatti avendolo raccolto, lavato con acido acetico (greggio pesava gr. 0,87) e ricristallizzato da cloroformio si presentò con tutti i caratteri dell'o.o.dinitrodifenildiacetilene: fra altro si decomponeva a 213° con sviluppo gassoso ed imbrunimento: dalle sue madri successivamente concentrate ottenni solo prodotto identico ad esso.

Le madri acetiche evaporate completamente nel vuoto su ossido di calcio dettero un olio bruno e denso con odore di nitro- e nitrosobenzolo. Venne ripreso più volte con etere di petrolio, che riunito ed evaporato lasciò un olio giallo che dette gr. 0,16 di cristalli riconosciuti come azossibenzolo per confronto.

Il residuo dai lavaggi con l'etere di petrolio, massa bruna semisolida, ripresa con cloroformio ed altri solventi non dette traccia del diisatogeno, che così facilmente si lascia isolare ed identificare per le sue caratteristiche ed in particolare la sua debole solubilità negli ordinari solventi, e neppure altre sostanze cristalline in quantità da poterle identificare.

NITROSOBENZOLO ED O.NITROFENILACETILENE IN SOL. CLOROFORMICA.

Etere N-fenilico dell'α-isatinossima (?), tracce di diisatogeno, N-ossi-isatina, isatina. — La reazione in questo solv. venne studiata facendo 2 saggi con proporzioni diverse di sostanze, ambedue su piccola scala

([43]) Cfr. fra altro Ber., **41**, 3931 (1908). ([44]) Preparato da o-nitrofenilacetilene secondo *Baeyer*, Ber., **15**, 51.

e orientativi nelle loro finalità ed esecuzione ma il secondo degno di breve menzione per i resultati.

Gr. 0,45 dell'acetilene (1 mol.) e gr. 1 di nitrosobenzolo (3 mol.) vennero sciolti nella quantità sufficiente di cloroformio (ridistill. su ossido di calcio) poi lasciati a sè all'oscuro a temp. ordinaria (mese di luglio), innescando con un cristallo di N.ossiisatina: la mattina dopo la soluzione, che già dopo mezz'ora aveva cambiato assai di colore, era rosso-bruna. Dopo 8 giorni giudicando completa la reazione e la separazione di cristalli, questi vennero raccolti e apparvero di color aranciato un po' bruno p. dec. 184° con sviluppo gassoso: pesavano gr. 0,02 e si scioglievano in soluzione acquosa di bicarbonato sodico colorandola in violetto: anche per questi caratteri vennero identificati per *N-ossiisatina*.

Le madri cloroformiche, bruno-rossastro intenso, evaporate completamente a temp. ordinaria odoravano di nitrosobenzolo: il residuo venne ripreso con eccesso di etere solforico, nel quale rimase indisciolla un po' di sost. resinosa bruna che venne trascurata. La sol. eterea filtrata e innescata con l'etere N-fenilico dell'α-isatinossima ne dette lentamente una traccia minima, riconosciuta appena all'aspetto, e quindi lasciando a sè qualche giorno alcuni pochi cristallini di *diisatogeno*, riconosciuti tali per i loro caratteri.

Le madri eteree evaporate, dopo molti mesi reagirono all'innesco di isatina e riprese con benzolo, dal quale furono purificati ulteriormente i cristalli, ne dettero una piccola quantità con tutti i caratteri dell'*isatina*.

Azione di nitrosobenzolo sull'etere N-fenilico dell'α-isatinossima

Isatina ed azossibenzolo. — Gr. 0,24 (1 mol.) di etere N-fenilico dell'α-isatinossima vennero sciolti assieme a gr. 0,23 (2 mol.) di nitrosobenzolo nella quantità sufficiente di cloroformio e lasciati a sè all'oscuro a temperatura ordinaria (mesi estivi).

Dopo 5 giorni ca. la sol. da aranciata-bruna era diventata giallobruna, non aveva deposti cristalli e reagì debolmente all'innesco con isatina: venne evaporata intepidendola ed alternativamente aspirandone l'aria soprastante.

L'olio residuo, nel quale erano cresciuti un po' i cristalli, odorava di nitrosobenzolo e venne seccato nel vuoto su acido solforico e quindi ripreso più volte con etere di petrolio gli cedette *azossibenzolo* riconosciuto per confronto.

Il residuo, rimasto addietro dai lavaggi con etere di petrolio, sciolto in alcool bollente dette per raffreddamento gr. 0,08 di cristalli greggi, costituiti per la maggior parte da isatina. Infatti tali resultarono per il p. f. da soli e in mescolanza con essa e perchè si disciolsero quasi completamente in sol. di soda caust. dil. con le colorazioni per essa caratteristiche: rimase addietro una piccola quantità di sost. cristallina non identificabile e che appariva una mescolanza, ma con ogni probabilità non conteneva etere N-fenilico dell'α-isatinossima inalterato. Dalla soluzione sodica venne riottenuta per acidificazione *isatina* pura, come dimostrarono le proprietà ed il confronto.

Anche dalle madri alcooliche evaporate ed estratte con idrato sodico acq. non ottenni prodotti diversi o identificabili.

Firenze. — Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università. Novembre 1926.

BERNARDI A. e TARTARINI Maria. — Composti mercuriati della benzidina.

La mercuriazione del difenile può dar luogo, come è noto, a prodotti sostanzialmente tra loro diversi sia nella loro natura che nella loro struttura. Dreher e Otto (1) prepararono il mercurio difenile $C_6H_5.Hg.C_6H_5$; Michaelis (2) ha illustrato la preparazione di un composto che chiamò mercurio difenilenfenile e che fu detto anche mercurio-bis-difenile $Hg(C_6H_4.C_6H_5)_2$ e lo stesso autore descrisse anche (3) un analogo prodotto ciclico più profondamente mercuriato al quale fu attribuito la formula $Hg(C_6H_4.C_6H_4)Hg$ e fu chiamato dimercuriodifenilenfenile e mercurio-bis-difenile.

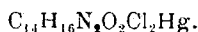
Su questo argomento, per quanto noi sappiamo, la letteratura non porta altre notizie, che scarseggiano anche per ciò che riguarda i de-derivati del difenile.

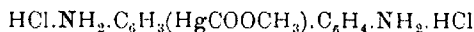
Così per la benzidina o paradiamidodifenile, F. C. Whitmore nel suo recente trattato (1921) riferisce soltanto di alcune brevi esperienze sulla mercuriazione della benzidina. In questo trattato infatti si accenna

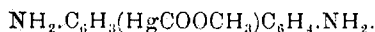
(1) **Ann., 154,** 90. (2) **Ber., 28,** 592 (1895). (3) **Ber., 28,** 592 (1895).

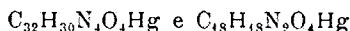
ad un composto ottenuto dall'acetato mercurico e dalla benzidina per ebollizione di queste sostanze in seno all' HCl diluito: si otterrebbe in questo caso un acetato di mercuriobenzidina; e si riferisce ancora intorno alla mercuriazione di un acido benzidin-monosolfonico e di un acido benzidindisolfonico ottenuta riscaldando queste sostanze con acetato mercurico in ambiente acquoso.

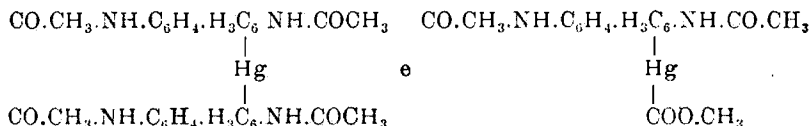
Ma anche questi composti non sono esaurientemente descritti e perciò ci è sembrato non privo di interesse tentare di ottenere qualche prodotto mercuriato dalla benzidina. Facendo reagire acetato mercurico e benzidina in soluzione di acido acetico glaciale si ottiene un composto cristallino bianco, assai poco stabile, che si altera rapidamente e che fu possibile analizzare solo trasformandolo in cloridrato, al quale deve attribuirsi la formola bruta:

$$C_{14}H_{16}N_2O_2Cl_2Hg.$$

Ma poichè si sa dagli studi di Leone Pesci sui composti mercurio-organici che quando in un composto aromatico da mercuriare la posizione para è eventualmente già occupata, il radicale $-HgOOC.CH_3$ prende posto nella posizione orto, così si può dedurre che a questo cloridrato spetti la formola:

$$HCl.NH_2.C_6H_3(HgCOOCH_3).C_6H_4.NH_2.HCl$$

e conseguentemente al composto fra acetato mercurico e benzidina la formula:

$$NH_2.C_6H_3(HgCOOCH_3)C_6H_4.NH_2.$$

Meglio ancora che con questo procedimento la mercuriazione della benzidina si ottiene attraverso il trattamento in opportune condizioni di temperatura della 4.4 diacetilbenzidina (p. f. 317°) quando questa reagisca in quantità di 2 molecole di benzidina per una di acetato mercurico; e a seconda delle condizioni in cui si opera, come sarà più avanti descritto, si ottengono composti che corrispondono rispettivamente alle formule brute:

$$C_{32}H_{30}N_4O_4Hg \text{ e } C_{18}H_{18}N_2O_4Hg$$

e presumibilmente alle seguenti strutture:

$$\begin{array}{c} CO.CH_3.NH.C_6H_4.H_3C_6.NH.COCH_3 \\ | \\ Hg \\ | \\ CO.CH_3.NH.C_6H_4.H_3C_6.NH.COCH_3 \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} CO.CH_3.NH.C_6H_4.H_3C_6.NH.CO.CH_3 \\ | \\ Hg \\ | \\ COO.CH_3 \end{array}$$

PARTE SPERIMENTALE.

Quantità equimolecolari di acetato mercurico assolutamente puro e benzidina furono disciolte separatamente nella minor quantità possibile di acido acetico glaciale purissimo: mescolando a freddo le due soluzioni si ottiene un precipitato che nei primi momenti della sua formazione è bianco, cristallizzato in minutissime laminette, ma si altera rapidamente ingiallendosi e poi imbrunendosi anche se rapidamente si operi e specialmente quando si tenti ricristallizzarlo. Sottoposto all'azione del calore si decompone a 138-140°, ma non diede all'analisi risultati corrispondenti ad un prodotto unico.

Più facile riuscì l'analisi di questo composto trasformandolo in cloridrato. A tale scopo il composto ottenuto, rapidamente raccolto e lavato con acido acetico fu trattato a caldo con acido cloridrico diluito, dove si sciolse e fu riprecipitato con acetato sodico. Il precipitato amorfo bianco così ottenuto, ridisciolto a caldo, si separò per raffreddamento in grossi cristalli aghiformi riuniti a ciuffi che si decompongono fra 239-241°. E' solubile in acido cloridrico ed è così possibile determinare il mercurio come HgS: il Cl fu determinato col metodo di Carius. Analizzato diede i seguenti risultati;

trov. %: Hg 38,85-38,61; Cl 13,47-13,95; N 5,24.

per $C_{14}H_{16}N_2O_2Cl_2Hg$ = p. m. 515 calc. : Hg 38,83 ; Cl 13,78 ; N 5,43.

Di poi fu preparato per lungo trattamento della benzidina all'ebollizione con acido acetico glaciale purissimo la 4.4 diacetilbenzidina p. f. 317° che fu mescolata intimamente con acetato mercurico nella proporzione di due molecole di acetilbenzidina (gr. 5,36) con una molecola di acetato mercurico (gr. 3,18). La mescolanza sottoposta all'azione del calore in bagno ad olio fu mantenuta qualche tempo alla temperatura di 120°; elevando gradualmente la temperatura a 160° assunse consistenza di massa pastosa e a questa temperatura fu mantenuta per mezz'ora agitando continuamente. Dopo raffreddamento la massa solidificata e durissima fu ridotta in polvere e trattata all'ebollizione con acido acetico puro. La soluzione acetica per raffreddamento lasciò depositare

una sostanza cristallizzata in minuti aghettini, che convenientemente purificati e seccati e sottoposti all'azione del calore rimasero inalterati fino alla temperatura di 270°.

Questa sostanza insolubile in acqua e nei comuni solventi tanto a freddo che a caldo, è solubile per prolungata ebollizione in HCl conc., con che può farsi la determinazione del Hg come HgS.

Analizzata diede i seguenti risultati:

trov. %: C 48,97; H 4,66; N 6,82; Hg 25,27; H_2O 6,43.

per $C_{32}H_{30}N_4O_4Hg.3H_2O$ = p. m. 788 calc. : C 48,73; H 4,57; N 7,16; Hg 25,38; H_2O 6,85.

Questa sostanza riscaldata a 130° perde completamente l'acqua di cristallizzazione, ciò si ottiene anche mantenendola lungo tempo nel vuoto su H_2SO_4. Analizzata dopo ottenuta la costanza di peso, dimostrò contenere il 27,42 % di Hg.

per $C_{32}H_{30}N_4O_4Hg$ calc. %: Hg 27,24.

Ma se il riscaldamento in bagno ad olio si accelera in modo che la temperatura raggiunga rapidamente i 150°, la mescolanza a questa temperatura si rammollisce in una massa pastosa che a 160° è già rappresa dando origine ad una massa che occorre polverizzare in mortaio.

Questa sostanza si tratta all'ebollizione con acido acetico.

La soluzione acetica per raffreddamento lascia depositare una sostanza cristallizzata in minuti aghi di aspetto madreperlaceo che dopo ripetute cristallizzazioni, sottoposta all'azione del calore modifica il suo aspetto intorno a 260° assumendo una colorazione giallognola e fino a 280° non si notano altre modificazioni sensibili.

Analizzata diede questi risultati:

trov. %: Hg 38,13; N 5,23.

per $C_{18}H_{18}O_4N_2Hg$ = p. m. 526 calc. : 38,02; 5,32.

Il composto così ottenuto è insolubile tanto a freddo che a caldo nei comuni solventi, è solubile all'ebollizione in HCl conc. con parziale saponificazione, cosicchè è possibile dosare il mercurio come solfuro.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

BERNARDI A. e TARTARINI Maria. — Intorno al peptone. - Nota V.

Le ricerche intraprese da tempo sull'argomento furono rese note in precedenti comunicazioni [1] e poichè fu possibile con mezzi assai semplici isolare dal peptone [2] sostanze che differenziano assai le une dalle altre per il comportamento ai reattivi specifici delle sostanze albuminoidi (Reazione di biureto–, del millon–, della ninidrina, dell'acido picrico) è sembrato di qualche interesse continuare questo studio, anche se la scarsa quantità di prodotti ottenuti, ha costretto a limitare per ora le ricerche intorno alle sostanze che si sono potute isolare.

Quando il così detto peptone reagisce coll'idrato di rame se ne separano tre sostanze che furono già isolate (loc. cit.) e che possono così caratterizzarsi:

trov. °/₀: C 46,52; N 14,80; S 2,32.
per $C_{51}H_{94}N_{14}O_{24}S$ calc. : 46,43; 14,87; 2,42.

Questa sostanza si presenta amorfa, giallognola, solubile in acqua fredda cui impartisce color giallo citrino e reazione neutra.

La soluzione acquosa non intorbida nè precipita con acido nitrico conc., con cloruro sodico o con ferrocianuro potassico in presenza di ac. acetico; non precipita se addizionata di soluzione di solfato ammonico al 20 $^0/_0$, ma precipita invece se venga saturata con questo sale in sostanza. Dà positiva la reazione del biureto, del millon, della ninidrina: *ha il carattere di peptone puro scevro da sostanze albumose.*

trov. $^0/_0$: C 42,97; H 6,65; N 14,56; S 3,42.
per $C_{67}H_{127}N_{19}O_{37}S$ calc. : 43,38; 6,85; 14,35; 3,45.

Si presenta come sostanza amorfa, giallo bruna, abbastanza ben solubile in acqua fredda, cui impartisce color giallo scuro e reazione acida. La soluzione acquosa intorbida per aggiunta di ac. acetico, mentre per aggiunta di solfato ammonico al 20 $^0/_0$ la sostanza riprecipita. *Non dà la reazione del biureto*, mentre dà la reazione del millon e la xantoproteica.

trov. $^0/_0$: C 44,98; H 7,10; N 13,05; S 2,84.
per $C_{44}H_{83}N_{11}O_{34}O$ calc. : 44,71; 7,03; 13,04; 2,71.

Si presenta come sostanza amorfa, leggermente giallognola, solubilissima in acqua fredda con colorazione gialla.

[1] Bioch. Zeits. Bd., **60**, 1, 56 (1914); Bd., **68**, 5-6, 436 e 441 (1915); Bioch. e Ter. sper., 7 (1923). [2] Peptone Witte.

La soluzione acquosa non precipita nè intorbida per aggiunta di ac. acetico, nè con ferrocianuro di potassio o cloruro sodico in presenza di ac. acetico. Ha il comportamento di *peptone puro scevro da sostanza albumosa*.

Le ulteriori ricerche compiute hanno avuto lo scopo di vedere se fosse stato possibile scindere ulteriormente qualcuno di questi primi prodotti di decomposizione del peptone con mezzi semplici, in modo da poterne isolare qualche prodotto definito: si può dire che l'acido cloridrico diluito a caldo, agendo sopra uno di questi prodotti (quello indicato colla formula $C_{51}H_{94}N_{14}O_{24}S$) ne provoca naturalmente la scissione idrolitica, sì che è possibile separare un composto che ha tutto il contegno dell'acido aspartico, in quantità notevolmente abbondanti, e come per azione dell'idrato di rame a caldo sul peptone è possibile isolare le tre sostanze proteiche sopra descritte e che presentano comportamento chimico assai diverso dal peptone da cui derivano, così per identico trattamento del prodotto indicato con $C_{51}H_{93}N_{14}O_{24}S$, dopo l'avvenuta idrolisi con HCl, è possibile isolare per mezzo dell'idrato di rame sostanze molto diverse (indicate per ora colla lettera *A, F, G*) da quella da cui derivano e altrettante dissimili tra loro, come risulta dalla seguente tabella comparativa:

Reazioni del	$C_{51}H_{94}N_{14}O_{24}S$	Sostanza A	Sostanza F	Sostanza G
Biureto . . .	**positiva**	negativa	negativa	negativa
Millon. . . .	**positiva**	**positiva**	negativa	**positiva**
Ninidrina . .	**positiva**	**positiva**	**positiva**	**positiva**
Acido picrico	**positiva**	negativa	negativa	**positiva**

Questi risultati benchè non sia possibile per ora formulare conclusioni sulla natura di queste sostanze, appaiono di un certo interesse. Infatti essi possono collegarsi ai recenti studi di Abderhalden e allievi sulla costituzione della molecola proteica ([3]). È noto come i risultati di questi studi permettano di concepirne la struttura come dovuta all'unione di più anelli dichetopiperazinici, coi quali, in condizioni opportune, possono condensarsi amino-acidi e polipeptidi mediante legami di diversa natura.

Fra le interessantissime esperienze sull'argomento è opportuno ricordare, per l'analogia che si nota con le reazioni cromatiche delle

([3]) Phys. Zeit., **128**, 143 (1923); **129**, 143 (1923); **135**, 180 (1924); **139**, 68 e 169 (1924).

sostanze da noi separate dal peptone Witte, come, riducendo la fibroina della seta e il peptone da essa preparato, sia stata isolata fra altri prodotti la 3-metil-6-ossimetilpiperazina ([1]) che corrisponde alla anidride alanil-serinica. E insieme a questa un altro prodotto che pare in relazione col tetrapeptide glicilalanilglicil tirosina, ottenuto da Fischer e Abderhalden ([2]). Il prodotto ottenuto dava negativa la reazione della ninidrina, ma positiva quella con l'ac. picrico.

Il tetrapeptide invece dà una reazione ninidrinica molto positiva, una bella reazione col. biureto, ma non dà la reazione con l'acido picrico.

Il prodotto ottenuto dà col biureto una reazione debole che si accentua col tempo; scaldato con soda caustica, dopo qualche ora la reazione con l'ac. picrico scompare. Queste proprietà indicano la presenza dell'anidride. La reazione del Millon è positiva, quindi deve contenere il gruppo ossibenzenico.

Con il metodo più avanti descritto, partendo da una sostanza che dà positive le reazioni del biureto, Millon, ninidrina e ac. picrico, che contiene cioè gli aggruppamenti caratteristici della più complessa molecola delle sostanze proteiche, si discende per azione dell'HCl prima e dell'idrato di rame poi ad una prima sostanza (Sostanza *A*) che dà positiva soltanto la reazione del Millon e della ninidrina e dimostra con ciò di aver perduto solamente l'aggruppamento biuretico, poi si ottiene una sostanza (Sostanza *F*) che dimostra positiva soltanto la reazione della ninidrina, cioè conserva il gruppo NH_2 in posizione α col carbossile, mentre ha perduto l'agguppamento biuretico e quello ossibenzenico, causa della reazione del Millon; come terzo prodotto (forse intermedio) si ha una terza sostanza (Sostanza *G*) che è abiuretica, mentre dà positive le atlre reazioni.

Non è pertanto illogico pensare che l'idrato di rame sia capace, nelle condizioni in cui si operò, di sceverare dalla complessa miscela che è il peptone Witte alcune sostanze che forse appartengono al gruppo dei corpi dichetopiperazinici.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparata dal peptone Witte la sostanza albuminoide complessa corrispondente alla formula $C_{51}H_{94}N_{14}O_{24}S$ col metodo già descritto (loc. cit.) ne fu fatta una soluzione acquosa al 20 % e questa addizio-

([1]) Phys. Zeit., 132, 238 (1924). ([2]) Ber., 40, 3554 (1907).

nata di HCl conc. in proporzione del 10 %. Dopo prolungata digestione a bagno maria la soluzione, portata all'ebollizione su bagno di sabbia ed ivi mantenuta qualche tempo, fu di poi neutralizzata con soda caustica e portata all'ebollizione: si svolse ammoniaca in notevole quantità e perciò si insistette nell'ebollizione fino a scomparsa dei vapori ammoniacali, dopo di che raffreddatasi la soluzione, aggiunto un eccesso di NaOH, si addizionò di una soluzione conc. di solfato di rame in leggero eccesso. Si ottenne un precipitato verde bruno che fu raccolto, lavato con acqua calda fino a scomparsa nelle acque di lavaggio della reazione del rame e sul quale sono in corso ulteriori ricerche.

La soluzione filtrata apparve di colore azzurro molto intenso e lasciata a sè depositò una polvere microcristallina verde che fu raccolta e lavata con acqua calda e sarà esaminata. Dopo di che la soluzione azzurra, privata quanto meglio possibile per successive concentrazioni e conseguente cristallizzazione del solfato di sodio formatosi durante la reazione, fu estratta ripetutamente con alcool amilico, finchè questo non si colorò più in azzurro in modo apprezzabile.

Contemporaneamente si separò una sostanza fioccosa azzurra, formata da gruppi di aghetti sottili. A questo punto del procedimento si ottiene:

1) una soluzione azzurra;

2) un estratto amilico;

3) un precipitato azzurro cristallino.

1) *Soluzione azzurra.* — Scacciato per ebollizione l'alcool amilico, la soluzione fu deramata con idrogeno solforato.

Si ottenne un liquido giallo paglierino, dal quale derivò un residuo completamente solubile in acqua e che non diede in modo sufficientemente deciso le reazioni caratteristiche del biureto, del Millon, dell'ac. picrico e della ninidrina. Questa sostanza fu allora sottoposta al metodo di purificazione proposto da Neuberg e Kerb per liberare gli amino acidi da impurità idrocarboniche con trattamenti successivi ed alternati di una soluzione di acetato mercurico al 25 % preparata a freddo, ed una soluzione al 10 % di carbonato di soda.

Fu in questo modo possibile raggiungere un sufficiente grado di purezza della sostanza in esame, che ulteriormente saggiata cogli opportuni reattivi dimostrò questo comportamento (Sostanza *A*):

Reazione	del	biureto	— negativa
»	»	Millon	— **positiva**
»	»	ninidrina	— **positiva**
»	»	Molisch	— negativa
»	»	ac. tannico	— negativa
»	»	ac. picrico	— negativa

2) *Estratto amilico azzurro.* — Distillato il solvente si ottenne un residuo pulverulento color verde che all'esame microscopico apparve formato da minutissime masse mammellonari. Liberato completamente per lento trattamento a debole calore dall'alcool amilico questo residuo si sciolse solo in parte in acqua calda: (Soluzione *F*) la parte indisciolta si portò in soluzione trattandola a debole calore con idrato di ammonio diluito (Soluzione *G*). Le due soluzioni si deramano a caldo con H_2S; eliminato il rame, le soluzioni derivanti vengono evaporate a secchezza a b. m. e il residuo sciolto in acqua.

Soluzione *F*. — Si presenta color giallo carico con reazione leggermente acida al tornasole. Ha il seguente comportamento analitico:

Reazione	del	biureto	—	negativa
»	»	Millon	—	negativa
»	»	ninidrina	—	**positiva**
»	»	Molisch	—	negativa
»	»	ac. tannico	—	negativa
»	»	ac. picrico	—	negativa

Soluzione *G*. — La soluzione acquosa si presenta colorata più intensamente della precedente. Reagisce debolmente acida al tornasole e dimostra il seguente comportamento analitico:

Reazione	del	biureto	—	negativa
»	»	Millon	—	**positiva**
»	»	Molisch	—	**positiva**
»	»	ninidrina	—	**positiva**
»	»	ac. picrico	—	**positiva**
»	»	ac. tannico	—	**positiva**

Anche queste sostanze verranno ulteriormente studiate.

3) *Precipitato cristallino azzurro.* — Trattato a debole calore su b. m. perdette l'alcool amilico che tratteneva meccanicamente: dopo ciò fu purificato ripetutamente per cristallizzazione dall'acqua bollente.

Si ottennero bellissimi ciuffi di aghetti azzurri lunghi e sottili che a 100° diventano verdi e a 218° si decompongono. All'analisi qualitativa questa sostanza dimostra un comportamento del tutto analogo a quello descritto per i sali di rame degli amino-acidi [6].

Analizzata diede i questi risultati:

trov. %: C 18,76; H 5,10; N 5,83; Cu 25,3.

per $C_4H_5O_4NCu.3H_2O$ = p. m. 248 calc.: C 19,35; H 4,43; N 5,64; Cu 25,40.

[6] Questa Gazzetta, **34**, [2], 519 (1904).

Mantenuta per 18 ore a temperatura crescente da 80° a 125° perdette solo in parte l'acqua di cristallizzazione.

La soluzione acquosa di questo sale deramato a caldo con idrogeno solforato diede una soluzione giallo chiara, dalla quale si separò una sostanza bianca, cristallina solubile in acqua — insolubile in alcool ed etere — che bruciò completamente su lamina di Pt e si decompose a 270° colorandosi in rosso bruno.

All'analisi dà risultati che corrispondono alla formula dell'acido aspartico.

trov. %: C 35,93-36,00; H 5,34-5,37.

per $C_4H_7O_4N$ = p. m. 133 calc. : 36,09; 5,26.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica R. Università.

BERNARDI A. — **Composti verdi del cobalto**. - **Nota preliminare.**

Ho avuto occasione di osservare un particolare comportamento che i sali cobaltosi hanno con l'idrato sodico, e mi pare di qualche interesse darne conoscenza ai chimici. Benchè le ricerche sull'argomento non siano ancora ultimate, si può tuttavia ritenere che la ragione del fenomeno da me osservato debba essenzialmente attribuirsi alla grande facilità che ha il cobalto ad ossidarsi passando dalla forma bivalente alla trivalente.

La reazione che avviene fra i sali del cobalto (bivalente) e le basi alcaline nella comune concentrazione dei reattivi, dà origine dapprima ad un sale basico azzurro, indicato con la formula Co(OH)Cl che, per ulteriore aggiunta di base, si trasforma a caldo in idrato cobaltoso rosa $Co(OH)_2$ e questo a sua volta per lenta ossidazione in idrato cobaltico bruno $Co(OH)_3$.

Quando invece la reazione fra sali di cobalto: [$CoCl_2.6H_2O - CoSO_4.7H_2O - Co(NO_3)_2.6H_2O$] e soda caustica venga opportunamente condotta a freddo, in ambiente di notevole diluizione, in modo che l'idrato sodico sia aggiunto sempre in forte difetto, il procedere della reazione suesposta è tutt'affatto diverso. Infatti il sale azzurro che anche in questo caso si forma nei primi momenti della reazione, dà rapida-

mente origine a composti di colore verde più o meno vivace a seconda delle proporzioni dei reattivi, che in determinate condizioni di concentrazione sono stabili, in soluzione acquosa, anche dopo 75 giorni dalla loro formazione: sono poi stabilissimi una volta raccolti e seccati. L'andamento della reazione è analogo tanto che reagisca il cloruro che il solfato o il nitrato; però le esperienze fino ad ora eseguite si limitano al cloruro.

Furono preparate varie soluzioni di cloruro cobaltoso a titolo esattamente noto e a queste furono addizionate quantità crescenti di soluzioni di soda caustica pure a titolo noto. I risultati delle esperienze conducono a stabilire che la formazione di sali verdi stabili è possibile quando le quantità molecolari del cloruro cobaltoso e dell'idrato sodico sono limitate dai rapporti 1 : 0,02 e 1 : 0,44, quando cioè la quantità di idrato sodico che reagisce corrisponde ad una quantità compresa fra 0,02 e 0,44 della molecola di $CoCl_2.6H_2O$. Al disopra o al disotto di questi limiti i sali verdi, benchè si formino ugualmente, non sono stabili e in breve tempo si alterano presentando colorazioni che vanno dal giallo-verde al giallo bruno. E' opportuno notare che se si operi in ambiente assolutamente privo di ossigeno si formano soltanto composti di colore azzurro, che divengono tuttavia rapidamente verdi quando si faccia gorgogliare nell'ambiente della reazione una corrente d'ossigeno o soltanto di aria.

I composti verdi ottenuti furono lavati per centrifugazione con acqua distillata, raccolti su filtro, asciugati su pietra porosa e poi seccati nel vuoto: dimostrarono contenere cloro, cobalto e sodio. All'analisi quantitativa diedero questi risultati:

Da una soluzione di $CoCl_2.6H_2O$ al 3 % trattata con idrato sodico N/10 secondo il rapporto « cloruro - 1 : idrato = 0,17 » si ottenne un composto verde nel quale fu trovato:

Cl % 3,68 Co % 54,49

Da una soluzione $CoCl_2.6H_2O$ al 3 % trattata con idrato sodico N/2 secondo il rapporto « cloruro = 1 : idrato = 0,09 » si ottenne un composto verde nel quale fu trovato:

Cl % 3,97 Co % 56,77

Il cobalto fu determinato per via elettrolitica; il cloro viene messo in libertà quando si tratti il sale verde con una soluzione diluita di

acido solforico in presenza di un eccesso di ioduro di potassio e può dosarsi con una soluzione N/100 di $Na_2S_2O_3$.

L'aumento della percentuale del cloro e del cobalto che pare essere in dipendenza della diminuzione della quantità di idrato sodico aggiunto, forma oggetto di ricerche in corso le quali debbono anche stabilire con esattezza la percentuale del sodio presente nei diversi sali, dal che potrebbe forse dedursi qualche ipotesi sulla formazione loro e sulla loro natura.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Gennaio 1927.

QUARTAROLI A. — Eccitazione e inattivazione reciproca di catalizzatori. - Nota II.

In una mia nota [1] riferii sull'effetto di coppie di catalizzatori (specie di idrati di metalli pesanti) nel provocare la decomposizione dell'acqua ossigenata: trovai p. es. che l'azione dell'idrato di rame è centuplicata dalla presenza di quantità d'idrato ferrico così piccole da non avere per sè stesse azione sensibile e invece è addirittura annientata da traccie altrettanto piccole d'idrato di nichel. Di fronte a un fenomeno così sorprendente avrei dovuto eseguire ricerche più larghe e sistematiche accoppiando a due a due tutti i catalizzatori studiati per riscontrare l'esistenza eventuale di fenomeni simili. Dirò a mia giustificazione che un'esaltazione reciproca dell'azione catalitica di sali di ferro e di rame trovava già alcuni esempi nella letteratura; era perciò naturale che rivolgessi la mia attenzione anzitutto a questo caso. Quanto ad altre ricerche del genere non eseguii è vero lo studio delle centinaia d'associazioni che si potevano avere accoppiando a due a due i catalizzatori studiati, ma tuttavia eseguii un buon numero di esperienze senza trovare nulla di notevole, onde giudicai il suddetto caso del rame e del ferro come isolato. Solo ebbi a rilevare l'azione protettiva dell'idrato di magnesio il quale limita fortemente la decomposizione dell'acqua ossigenata alcalinizzata e calda [2], decomposi-

[1] Questa Gazzetta, 55, 252 (1925). [2] Questa Gazzetta, 55, 630 (1925).

zione certo dovuta a traccie minime di catalizzatori presenti come impurità.

Comunque in queste prove non pensai a studiare il comportamento dell'ossido d'argento accoppiato ad altri catalizzatori, comportamento che come mostreremo in questa nota è singolarissimo.

Espongo anzitutto alcune ricerche riguardanti l'azione inibitrice dell'idrato di magnesio e di altri idrati nell'impedire l'azione di alcuni catalizzatori assai attivi sull'acqua ossigenata, compresi quelli che generalmente si trovano come impurezze nell'acqua ossigenata comune.

Tale studio potrà portare qualche utile contributo al problema della stabilizzazione dell'acqua ossigenata, ma è specialmente interessante perchè viene a mettere in maggiore evidenza il singolarissimo comportamento dell'ossido d'argento.

Già avevo constatato come traccie d'idrato di magnesio e di nichel impediscono l'azione catalitica dell'idrato di rame (l. cit.). Espongo ora alcuni dati per mostrare come l'idrato di magnesio, di cadmio e di nichel, in piccola quantità, diminuiscono fortemente la velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata commerciale (proveniente da perossido di bario e acido solforico) alcalinizzata. Queste prime esperienze furono eseguite con acqua ossigenata commerciale al 3,5 %.

Come nelle mie precedenti ricerche partivo da 20 cc. di acqua ossigenata che portavo a 50°, alcalinizzando poi con 2 cc. d'idrato sodico al 20 %. Si aveva una decomposizione abbastanza rapida che rappresentavo nelle sue diverse fasi nel modo già più volte descritto nelle mie precedenti ricerche [3]; con K indico appunto un numero che rappresentando una grandezza proporzionale alla velocità media di reazione in piccoli intervalli successivi, divisa per la massa media presente in questi intervalli, dovrebbe essere costante se non si trattasse di reazioni febbrili.

Nella prima colonna (F) si indica la fase considerata della reazione (p. es. 0-1 indica la reazione dall'inizio fino al momento in cui $^{1}/_{10}$ di H_2O_2 è scomposta, ecc.). La quantità di sostanza aggiunta, espressa come ossido, è indicata in milligrammi. La sua formazione s'otteneva aggiungendo 2 cc. d'una soluzione, di titolo opportuno, di $MgSO_4$, $CdSO_4$, $NiSO_4$ ecc.

Nella seconda colonna e nelle successive s'indica il valore medio sopradetto di K nelle diverse fasi.

[3] Questa Gazzetta, **54**, 719 (1924); **55**, 621 (1925).

F	H_2O_2 sola	H_2O_2 + MgO 1,5	MgO 0,4	MgO 0,05	CdO 1	CdO 0,4	NiO 0,05	NiO 0,01
0 — 1	180	2,8	8	80	1,8	59	6,5	50
1 — 2	170	3	12,2	75	1,9	70	4,7	38,7
2 — 3	114	3,4	9,8	42	2,5	55	3,1	24
3 — 4	75	3,1	7	32	2,0	31	2,9	13,5
4 — 5	37	3	5,1	17	1,8	13	2,6	10,7
5 — 6	30	2,8	4,3	12	1,8	9,7	1,3	7,7
6 — 7	25	2,7	3,9	8	1,7	7,8	1,2	5,1

Risulta da queste esperienze la fortissima diminuzione della velocità di decomposizione provocata da quantità assai piccole d'idrati debolmente attivi come $Mg(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ o anche attivi (a maggior concentrazione) come $Ni(OH)_2$.

Il catalizzatore contenuto come impurità nell'acqua ossigenata predetta era senza dubbio rappresentato prevalentemente da traccie di piombo, trattandosi di H_2O_2 preparata con acico solforico e dato l'andamento della reazione che comprende un periodo febbrile breve ma intenso. D'altra parte abbiamo dimostrato nelle nostre precedenti ricerche come l'idrato di piombo, anche in quantità minime, provochi a freddo una rapida decomposizione dell'acqua ossigenata.

Ad ogni modo, per precisare il valore dei dati precedenti, ho eseguito esperienze con acqua ossigenata di grande purezza che alcalinizzata con soluzione d'idrato sodico al 20 % o al 5 % non si decomponeva che assai lentamente anche a 50°.

Aggiungendo invece 2 cc. d'una soluzione di nitrato di piombo in modo da provocare (per l'aggiunta di 2 cc. d'idrato sodico al 5 %) la precipitazione d'idrato di piombo corrispondente a mg. 0,2 di PbO ed eseguendo altre esperienze con aggiunta dei predetti catalizzatori negativi, ho ottenuto i dati delle tavole che seguono.

Siccome ho adoperato idrato sodico al 5 % per allargare il periodo febbrile, riporto anche l'esperienza eseguita con l'acqua ossigenata commerciale predetta e soluzione d'idrato sodico al 5 %. Dove è indicato H_2O_2 s'intende acqua ossigenata pura al 3,5 %.

F	H_2O_2 commerc.	H_2O_2 + PbO 0,2	H_2O_2 + PbO 0,2 + NiO 0,05	NiO 0,025	NiO 0,01	MgO 0,05	MgO 0,025
0—1	90	116	23	23	70	87	87
1—2	81	124	18,7	24	62	57	70
2—3	52	133	15,5	27	57	48	70
3—4	38	120	12,5	25	56	27	47
4—5	35	118	10.7	24	55	19	34
5—6	34	107	10,3	23	51	12,7	21
6—7	28	87	9,8	15,8	36	8,7	14,5

F	H_2O_2 + PbO 0,2 + MgO 0,01	CdO 0,05	CdO 0,01	CdO 0,005	ZnO 0,1	ZnO 0,05	ZnO 0,025
0—1	118	40	51	70	23	40	70
1—2	88	21	58	120	11	37	55
2—3	84	14,1	57	120	8,8	34	51
3—4	67	10,8	51	82	8,9	28	50
4—5	63	10,5	48	85	8,2	23,5	47
5—6	48	10,7	36	78	8,4	15,8	35
6—7	28,5	10,6	18,8	44	7,8	10.8	25

Queste esperienze confermano nel complesso le precedenti: cioè che l'azione catalitica di $Pb(OH)_2$ è fortemente ridotta da piccolissime quantità di $Ni(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, ecc.

Questo primo gruppo di ricerche poteva avere qualche interesse per lo studio della stabilizzazione dell'acqua ossigenata, ammesso che nell'acqua ossigenata ottenuta col procedimento più comune il principale agente decomponente sia il piombo anche in traccie minime (certo proveniente dall'acido solforico e dai recipienti in cui si compie la reazione). Infatti è molto probabile che la decomposizione dell'acqua ossigenata per opera di catalizzatori a caldo e in presenza d'alcali, avvenga anche a freddo e in soluzione neutra, per quanto con lentezza. La ragione per la quale l'alcalinità accelera il processo di decomposizione è stata già accennata nelle note citate. Poichè l'acqua ossigenata si può considerare come un debole acido come segue da ricerche di Calvert ([4]) e dello scrivente ([5]) e poichè è probabile che la parte attiva sia rappresentata dall'anione, così l'alcalinità facilita la decomposizione aumentando la concentrazione di quest'ultimo e l'acidità la diminuisce.

Poichè può darsi che nell'acqua ossigenata vi siano altre impurità come sali di ferro ecc. ho fatto alcune esperienze per vedere se l'idrato di magnesio, di zinco ecc. avevano del pari azione inibitrice sull'idrato ferrico, manganico ecc.; infatti una certa azione inibitrice si constata

([4]) Phys, Chem., 31, 270. ([5]) Questa Gazzetta, 54, 742 (1924).

ma molto meno accentuata che nel caso del piombo e rame. Ora è in queste ricerche che ho rilevato un fatto di notevole interesse e che è il principale oggetto di questa nota. Volendo provare se sopra idrati sui quali l'acqua ossigenata, a differenza dei precedenti, esercita azione riducente, si verifica un comportamento diverso per opera di idrati di magnesio, cadmio ecc. ho studiato il comportamento dell'ossido d'argento in presenza di questi ultimi. Il risultato ha superato l'aspettativa perchè ho constatato addirittura una completa inversione del fenomeno: quelle stesse sostanze come $Mg(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ ecc. (e anche altre) che attenuano fortemente l'azione catalitica di $Pb(OH)_2$ e di altri idrati sull'acqua ossigenata, eccitano invece incredibilmente l'azione dell'ossido d'argento.

Quest'ultimo è un catalizzatore attivissimo: perciò ho eseguito le esperienze a 20° e a una concentrazione così piccola che la reazione fosse piuttosto lenta (mg. 0,1 di Ag_2O per 20 cc. d'acqua ossigenata alla concentrazione solita). Aggiunto 2 cc. di soluzione di nitrato d'argento (di titolo opportuno) alla soluzione d'acqua ossigenata addizionavo poi 2 cc. d'idrato sodico al 20 %.

Nelle altre esperienze aggiungevo anche 1 cc. di soluzioni di sali di magnesio, cadmio, nichel ecc. in modo da provocare, con l'aggiunta della soluzione d'idrato sodico, la precipitazione degli idrati corrispondenti, la quantità dei quali viene nelle tavole calcolata come ossido.

Ecco i risultati ottenuti:

F	Ag_2O 0,1	Ag_2O 0,1 +				
		MgO 0,33	MgO 0,16	MgO 0,08	NiO 0,515	NiO 0,008
0 — 0,5	13	140	22,2	15,9	284	69
0,5 — 1	7,2	170	27,5	13,8	141	44
1 — 2	7,1	190	44,5	12,4	113	37
2 — 3	5	240	38,5	13	115	25
3 — 4	3,7	160	35	11,7	74	21
4 — 5	2,6	98	25,8	11	55	16,4

F	Ag_2O 0,1 +					
	NiO 0,004	CuO 0,15	CuO 0,05	CoO 0,05	CoO 0,025	CoO 0,005
0 — 0,5	33	88	20,8	164	102	40
0,5 — 1	21	152	19,7	180	179	21
1 — 2	13,8	75	19,6	160	95	12,7
2 — 3	11,9	58	17,6	145	81	6,6
3 — 4	9,9	38	11,8	109	56	4,2
4 — 5	7,7	28,7	6,4	44	33	3,3

F	Ag_2O 0,1 +					
	CdO 0,4	CdO 0,15	CdO 0,05	ZnO 0,25	ZnO 0,12	Tl_2O 2,31
0 — 0,5	237	63	18,7	16	12,9	1,5
0,5 — 1	280	128	41	52	11,6	2
1 — 2	242	155	31,5	58	19,7	1,9
2 — 3	180	146	26,4	93	22,4	1,3
3 — 4	170	89	23,4	78	22,4	1,1
4 — 5	152	52	17,7	91	17	0,8

Risulta da questi dati che l'azione catalitica dell'ossido d'argento, piuttosto debole alla temperatura e concentrazione indicata, viene enormemente aumentata da piccole quantità di quelle stesse sostanze che paralizzano invece l'azione di altri catalizzatori e anche da altre sostanze come $Cu(OH)_2$, $Co(OH)_2$ che pure essendo catalizzatori molto attivi non esplicano, nelle condizioni di concentrazione indicate, azione alcuna sull'acqua ossigenata.

Unica sostanza che invece paralizza l'azione dell'ossido d'argento è l'ossido di tallio, anzi la debole decomposizione che si osserva si scosta poco da quella provocata dal solo ossido di tallio: onde in questo caso la reazione procede come se l'argento non ci fosse.

In generale l'ossido di tallio non esercita tale azione inibitrice su altri catalizzatori.

L'idrato di manganese e di ferro non modificano sensibilmente l'azione dell'ossido d'argento.

Finalmente l'ossido d'oro e di mercurio non è influenzato nè in senso positivo, nè negativo dalle sopradette sostanze [$Mg(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ ecc.]: almeno non è influenzato in modo sensibile, poichè dato le inevitabili irregolarità nell'andamento di queste reazioni macroeterogenee ho tenuto conto solo dei risultati molto netti come quelli riportati nelle tavole precedenti. Aggiungerò infine che se all'acqua ossigenata si aggiunge al tempo stesso idrato di nichel e idrato talloso, l'azione inibitrice di quest'ultimo predomina sull'azione eccitante dell'altro.

Il meccanismo di quelle azioni simultanee a carattere così squisitamente elettivo (traccie d'idrato di nichel che annientano l'azione catalitica dell'idrato di piombo, centuplicano l'azione dell'ossido d'argento!) è difficile a comprendersi, tanto più che anche l'interpretazione del meccanismo d'azione di un solo catalizzatore è puramente ipotetica.

Ad ogni modo aggiungerò alcune osservazioni che possono gettare qualche luce sul fenomeno. L'andamento delle reazioni febbrili, com'era già noto, è dovuto al fatto che nel corso della reazione si genera più o meno rapidamente un catalizzatore che s'accumola, raggiunge un

massimo di concentrazione e poi diminuisce: da ciò il caratteristico decorso. Dalle mie ricerche è inoltre risultato che può anche avvenire che nel corso della reazione, man mano si modifica la concentrazione del substrato (acqua ossigenata) che genera il catalizzatore si modifica non solo la quantità, ma talora la qualità (e quindi l'efficienza) del catalizzatore stesso.

In conclusione la quantità e talora la qualità del catalizzatore varia man mano si modifica, in seguito alla reazione, la concentrazione del substrato. Ma la quantità di catalizzatore presente in un determinato istante può restare, per così dire arretrata di fronte alla concentrazione variante di H_2O_2, per la relativa lentezza colla quale il catalizzatore si forma, si scompone o si modifica. Per chiarire la cosa con un esempio ricordiamo il caso del rame il quale genera due catalizzatori di diversa efficienza: il più attivo è quello che si forma con H_2O_2 molto diluita. Se si parte da H_2O_2 al 3 % la reazione è lentissima: se si parte da una soluzione a 0,8 % è rapidissima. Ora se si segue fino all'ultimo la reazione con H_2O_2 inizialmente al 3 % si osserva che non si ha un forte aumento nella velocità di decomposizione quando la concentrazione è discesa a 0,8 %, ma bensì a 0,4 % circa. Si hanno cioè quei fenomeni che già nella mia nota sopra citata ho chiamato di sfasamento. Ora io penso che un secondo catalizzatore possa agire nel senso di rendere più rapida l'evoluzione in quantità (o qualità) del catalizzatore principale adattandolo più rapidamente alla concentrazione variante di H_2O_2, oppure inversamente possa esercitare su esso un'azione protettiva mantenendolo per un tempo anche maggiore fuori di equilibrio.

Per es. nel caso di $Pb(OH)_2$ aggiunto ad H_2O_2 al 3,5 % e con forte alcalinizzazione la reazione è violenta ma breve; in alcuni secondi si scompone un terzo circa dell'acqua ossigenata e poi la reazione rallenta improvvisamente e diviene quasi insensibile. Contemporaneamente a questa caduta di velocità compare per qualche tempo, sospesa nel liquido, una sostanza polverulenta giallo-rossiccia (ossido normale?). Ebbene con piccole quantità di idrati (di Mg, Ni, Cd ecc.) la reazione è lenta fin dall'inizio e compare quasi subito la sostanza polverulenta giallo-rossiccia che annuncia per solito la fine della reazione rapida.

Perciò suppongo che il catalizzatore attivo sia ancora più effimero di quello che non appaia: la sua presenza fuori equilibrio per alcuni secondi basta per provocare la decomposizione rapida di circa un terzo dell'acqua ossigenata. L'aggiunta d'idrato di magnesio, di nichel ecc. probabilmente sollecita la decomposizione di questo catalizzatore in

falso equilibrio e la reazione, dopo una brevissima e vivace effervescenza iniziale, cade subito.

Fenomeni analoghi, per quanto in senso diverso, si hanno coll'ossido d'argento nelle sopradette condizioni di concentrazione. Appena resa alcalina la soluzione s'inizia subito a forte andatura lo sviluppo d'ossigeno in modo da promettere una reazione tumultuosa, ma poi la reazione rallenta di colpo (infatti si sviluppano da 10 a 15 cc. d'ossigeno in un tempo non misurabile) e poi la reazione è lentissima. È evidente che si genera un catalizzatore potente ma effimero che scompare subito, e che gli idrati di Ni, Co, Mg ecc. (che nelle quantità adoperate non hanno per sè che azione trascurabile) hanno un'azione protettiva su detto catalizzatore.

Resterebbe a vedere perchè gl'idrati di Mg, Ni, Cd, Zn ecc. abbiano sull'ossido d'argento un'azione diametralmente opposta a quella sull'ossido di piombo, rame, ferro ecc. Nel caso del râme la cui azione è fortemente aumentata da traccie d'idrato ferrico (e solo da questo) si manifesta un fenomeno eminentemeute elettivo di difficile interpretazione. Il caso studiato in questa nota è diverso e più generale: noi abbiamo un gruppo numeroso di sostanze che mentre inibiscono l'azione di vari catalizzatori, centuplicano invece l'azione dell'ossido d'argento. Anche in questo caso non pretendiamo dare spiegazioni; solo ricordiamo ciò che è stato già messo in evidenza nelle precedenti note: che mentre l'azione dei catalizzatori inibiti s'impernia su un'azione ossidante da parte di H_2O_2 (formazione di perossidi), l'azione di Ag_2O s'impernia su un'azione riducente (formazione di sottossidi). La reazione s'estingue per la formazione d' ossidi normali nel primo caso, di metalli polverulenti nel secondo. Non è perciò di stupirsi che l'azione delle sopradette sostanze sia cosi diversa ed è appunto intuendo tale prababile diversità che mi sono indotto alla ricerca nonostante che dal punto di vista della stabilizzazione dell'acqua ossigenata (problema del quale avevo iniziato lo studio) non abbia importanza la considerazione del caso dell'argento. L'azione degli idrati di Mg, Ni ecc. sugli ossidi d'oro e mercurio è pressochè nulla: è probabile che l'attitudine di questi ultimi a passare a metalli sia maggiore che nel caso dell'argento, onde i detti idrati sono impotenti a impedirla.

Chiusa così questa serie di lavori sull'autocatalisi rilevo ancora una volta la sorprendente analogia fra questi fenomeni e una serie di fenomeni biologici interessanti specialmente la patologia.

Potrebbe darsi che tali analogie fossero solo formali e perciò bisogna essere molto cauti nel trarre conclusioni in proposito. Stabilire p. es. relazioni fra antigeni e anticorpi da una parte e l'azione inibi-

trice di catalizzatori deboli su catalizzatori forti da me spesso constatata, fra le difese naturali degli organismi e le cause che provocano la scomparsa rapida del catalizzatore nelle reazioni febbrili effimere è prematuro, troppo grande essendo ancora la distanza che nel campo della conoscenza intercede fra i fenomeni chimici da me studiati e i sopradetti fenomeni biologici. Tutt'al più si può dire che agli uni e agli altri presiede il principio di Le Chatelier nella sua forma generale per quanto il meccanismo dell'azione sia ignoto.

Ma non possiamo però escludere che un nesso ci sia e la questione meriterebbe d'essere studiata più a fondo in collaborazione fra chimici e biologi. Noi abbiamo visto p. es. che l'associazione di composti di ferro e rame, moltiplica spesso l'azione catalitica degli uni e degli altri. Ciò risulta non solo dalle reazioni da me studiate ma anche (vedi bibliografie note citate) in numerosi altri processi di ossidazione. Ebbene parallelamente a questi fatti noi riscontriamo il fenomeno, certo trovato empiricamente, che il ferro coadiuva notevolmente il rame nell'eccitare la resistenza di piante contro l'attacco di parassiti.

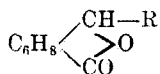
D'altra parte l'osservazione di Bertrand e Warbung (6) sulla partecipazione di metalli alla costituzione di fermenti ossidanti dei quali la parte colloide organica funzionerebbe semplicemente da protettivo, potrebbe essere un fenomeno più generale di quello che può osservarsi sperimentalmente poichè alcune p. es. delle mie ricerche mostrano che un'azione sensibile può essere esercitata da quantità di sostanze così piccole da sfuggire a qualsiasi ricerca diretta.

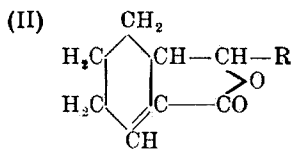
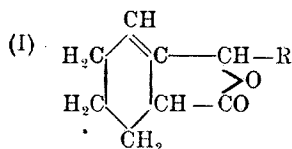
Pisa. — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico. Ottobre 1926.

(6) Z. physiol. Chem., 92 (1914).

BERLINGOZZI S. e CIONE L. — Sulle idroftalidi. - II. Azione dell'amalgama di sodio sulle monoalchiliden-ftalidi.

In una recente pubblicazione (¹) furono descritte alcune monoalchil-ftalidi ottenute per azione dei magnesio-jodo-alchili sull'anidride Δ_2-tetraidroftalica. Per questi composti, la cui composizione concorda con la formula:

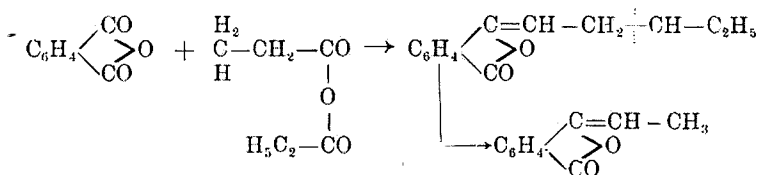
$$C_6H_8\left\langle\begin{array}{l} CH-R \\ \quad >O \\ CO \end{array}\right.$$

si potevano logicamente prendere in considerazione le due strutture:

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{ccccc} & CH & & & \\ H_2C & & C & - & CH-R \\ & & & & >O \\ H_2C & & CH & - & CO \\ & CH_2 & & & \end{array} \qquad \text{(II)}\quad \begin{array}{ccccc} & CH_2 & & & \\ H_2C & & CH & - & CH-R \\ & & & & >O \\ H_2C & & C & - & CO \\ & CH & & & \end{array}$$

l'una riferibile alla Δ_2-*tetraidroftalide* e l'altra alla Δ_6-*tetraidroftalide* (²). Al primo tipo appartiene, com'è noto, la *sedanolide* di Ciamician e Silber, mentre le monoalchil-tetraidroftalidi suddette, pur presentando una grande rassomiglianza alla sedanolide, mostravano alcune particolarità di comportamento che fecero preferire la struttura (II). Per ulteriore chiarimento di tale questione sono in corso ricerche che verranno pubblicate prossimamente. Frattanto abbiamo ritenuto opportuno studiare qualche altro procedimento che conducesse a derivati idroftalidici, e di questo studio ci occupiamo nella presente nota.

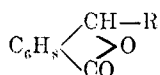
Nella letteratura sono descritti alcuni casi (³) in cui per condensazione dell'anidride ftalica con le anidridi alifatiche si ottengono derivati alchilidenici della ftalide. La reazione si compie a caldo con eliminazione

(¹) *S. Berlingozzi* e *F. P. Mazza*, questa Gazzetta, **56**, 87 (1926). (²) Questi due composti non sono ancora conosciuti; del loro ottenimento e di quello di altre idroftalidi non sostituite si sta occupando il dott. F. P. Mazza che si riserba di riferire in merito. (³) Cfr. *Roser*, Ber., **17**, 2776 (1884); *Bromberg*, Ber., **29**, 1436 (1896) *Gottlieb*, Ber., **32**, 959 (1899); *Daube*, Ber., **38**, 206 (1905).

di acqua e anidride carbonica, e si può esprimere verosimilmente con lo schema:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O + \begin{matrix}H_2\\ C-CH_2-CO\\ H\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; O \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ H_5C_2-CO\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C=CH-CH_2 \vdots -CH-C_2H_5\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C=CH-CH_3\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Questa reazione si presentava assai adatta al nostro scopo, potendosi prevedere per le alchiliden-ftalidi una successiva facile idrogenazione ed il conseguente ottenimento di monoalchil-ftalidi e idroftalidi. Abbiamo voluto, dunque, utilizzare ed estendere la condensazione suaccennata, e successivamente studiare l'azione dell'amalgama di sodio sulle alchiliden-ftalidi ottenute. Impiegando l'amalgama in piccolo eccesso a freddo siamo riusciti costantemente a limitare l' idrogenazione al doppio legame del gruppo alchilidenico e ad ottenere come prodotti principali le monoalchil-ftalidi.

Facendo poi agire su questo l'amalgama a caldo nelle proporzioni volute per la idrogenazione del nucleo siamo arrivati alle medesime monoalchil-tetraidroftalidi ottenute da Berlingozzi S. e Mazza F. P. per azione dei magnesio-jodo-alchili sull'anidride Δ_2-tetraidroftalica [1]. I due procedimenti conducono quindi agli stessi composti:

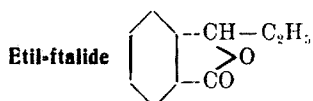
$$C_6H_8\left\langle\begin{matrix}CH-R\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Nei riguardi dei risultati pratici, è peraltro da preferirsi il metodo della idrogenazione delle alchiliden-ftalidi in quanto che con esso si ottengono prodotti facilmente purificabili e con rendimento soddisfacente; mentre dalla reazione di Grignard si formano (come abbiamo osservato in ulteriori esperienze), insieme al prodotto principale, quantità non trascurabili di sostanze a più basso punto di ebollizione che non siamo riusciti a purificare e che probabilmente contengono tetraidroftalidi bi-alchiliche. Infatti nel frazionamento della monometil-tetraidroftalide greggia preparata con tal metodo si nota un prodotto di

[1] Cfr. loc. cit.

testa che per scissione alcalina fornisce acetone come accade nel caso della dimetil-ftalide ([5]).

PARTE SPERIMENTALE.

Come materiale di partenza per le nostre esperienze ci siamo serviti della etiliden-ftalide (p. f. 69°), della propiliden-ftalide (Kp_{12} 170°) e della isobutiliden-ftalide (p. f. 97°) che abbiamo preparate condensando l'anidride ftalica rispettivamente con le anidridi propionica, butirrica, isovalerianica. E' opportuno segnalare che anche queste alchiliden-ftalidi svolgono un odore assai intenso che, pure avvicinandosi molto a quello del sedano, tende notevolmente al dolciastro.

Etil-ftalide $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH-C_2H_5\\ \quad>O\\ CO\end{matrix}\right.$

Secondo Gottlieb si può passare dalla etiliden- alla etil-ftalide saponificando la prima con idrossido di sodio ed aggiungendo il doppio del calcolato di amalgama di sodio al 5 %. Dopo una nottata di riposo si decanta il liquido acquoso, si acidifica e si estrae con etere la etil-ftalide. Noi abbiamo preferito di non usare un forte eccesso di amalgama allo scopo di escludere un'ulteriore idrogenazione ([6]), ed abbiamo proceduto nel modo seguente:

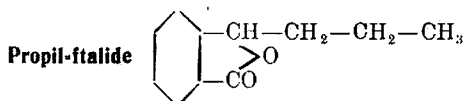
Gr. 16 di etiliden-ftalide sono sciolti a b. m. in circa 40 cc. d'idrossido di potassio al 20 %. La soluzione si diluisce con 300 cc. di acqua, si lascia raffreddare e si tratta con 120 gr. di amalgama di sodio al 5 %.

E' necessario usare mercurio puro allo scopo di evitare una troppo rapida decomposizione dell'amalgama. Avvenuta la decomposizione in modo completo, si decanta il liquido alcalino, si acidifica con acido solforico e si estrae con etere. La soluzione eterea viene lavata con carbonato sodico diluito, poi con acqua, ed infine essiccata con cloruro di

([5]) Cfr. *Kothe*, A., **248**, 57. ([6]) Sono noti alcuni casi in cui un eccesso di amalgama di sodio può portare ad una parziale idrogenazione del nucleo. Cfr. specialmente *Astié*, A., **258**, 188.

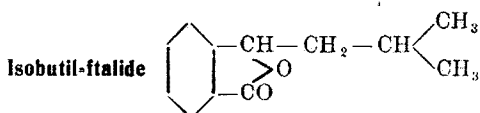
calcio. Per evaporazione del solvente rimane un olio debolmente colorato che si purifica per distillazione frazionata. La maggior parte passa a 143° sotto 6 mm. Il prodotto è incoloro, odora assai spiccatamente di sedano, bolle sotto la pressione normale a 291°, solidifica per raffreddamento forte e fonde verso i 12°. E' assai solubile in etere, alcool, quasi insolubile in acqua e nei carbonati alcalini. Si scioglie negli idrossidi lentamente a b. m.

Propil-ftalide

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH-CH_2-CH_2-CH_3\\ \quad >O\\ CO\end{array}\right.$$

Questo composto fu ottenuto, accompagnato da notevoli quantità di impurezze, da P. Gucci (7), per azione dello zinco-propile sull'anidride ftalica. Si può invece ottenere allo stato puro per idrogenazione della propiliden-ftalide nelle condizioni usate per la preparazione della etil-ftalide. La propil-ftalide è un liquido incoloro, di proprietà molto simili a quelle del derivato etilico. Bolle a 154° sotto 10 mm.

trov. %: C 74,72; H 6,98.
per $C_{11}H_{12}O_2$ calc. : 75,00; 6,82.

Isobutil-ftalide

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH-CH_2-CH\left\langle\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\right.\\ \quad >O\\ CO\end{array}\right.$$

Si prepara analogamente agli altri due composti già descritti ed ha proprietà simili. Bolle a 159° sotto 10 mm.

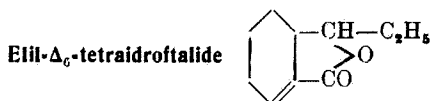
trov. %: C 75,61; H 7,39.
per $C_{12}H_{14}O_2$ calc. : 75,79; 7,36.

Azione dell'amalgama di sodio a caldo sulle alchil-ftalidi.

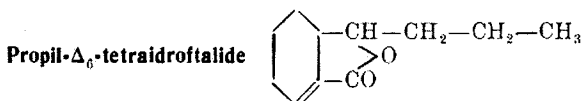
Con questa reazione si arriva alle alchil-Δ_6-tetraidroftalidi già ottenute in precedenti ricerche da S. Berlingozzi e F. P. Mazza. E' impor-

(7) Questa Gazzetta, **28**, I, 297; **28**, II, 501 (1898).

tante qui osservare che l'amalgama deve essere preparata con mercurio lavato con soluzione nitrica di nitrato mercuroso e successivamente distillato nel vuoto per diverse volte. Sopra tutto si deve aver cura di allontanare eventuali tracce di ferro le quali sono causa di una troppo rapida decomposizione dell'amalgama, ciò che può rendere quasi del tutto inefficace l'azione dell' idrogeno.

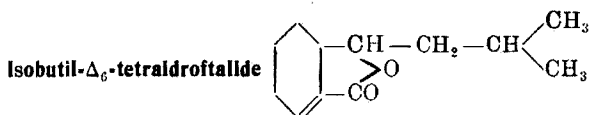
Etil-Δ_6-tetraidroftalide (cicloesene)—CH—C_2H_5 >O —CO

Gr. 5 di etil-ftalide vengono saponificati con 15-20 cc. di idrossido di potassio al 20 %/0 scaldando a b. m. Si diluisce con acqua fino a 40 cc. e si tratta, tutto in una volta, con gr. 150 di amalgama di sodio al 3 %/0. Si fa bollire a ricadere per circa 4 ore; dopo di che l'amalgama è quasi completamente decomposta. Si decanta e si fa raffreddare il liquido alcalino, si acidifica con acido solforico diluito e si estrae con etere. L'estratto etereo si lava con carbonato sodico diluito, poi con acqua e finalmente si essicca e si distilla il solvente. Il residuo ottenuto in tal modo da diverse preparazioni (sempre partendo da 5 gr. di etil-ftalide per ognuna) si distilla frazionatamente. Il prodotto puro bolle a 151° sotto 10 mm., a 220° sotto 80 mm. e si mostra identico in tutte le sue proprietà alla etil-Δ_6-tetraidroftalide già ottenuta con altro procedimento.

trov. %/0: C 71,98; H 8,45.
per $C_{10}H_{14}O_2$ calc. : 72,29; 8,43.

Propil-Δ_6-tetraidroftalide (cicloesene)—CH—CH_2—CH_2—CH_3 >O —CO

Si prepara analogamente al derivato etilico. Pura bolle a 151° sotto 5 mm., a 185° sotto 20 mm. e risulta identica al composto già ottenuto da uno di noi.

trov. %/0: C 73,13; H 8,94.
per $C_{11}H_{16}O_2$ calc. : 73,33; 8,88.

Isobutil-Δ_6-tetraidroftalide

$$\text{C}_6\text{H}_8\!<\!\begin{matrix}\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}<\begin{matrix}\text{CH}_3\\\text{CH}_3\end{matrix}\\ >\text{O}\\ \text{CO}\end{matrix}$$

Si ottiene in modo simile. Bolle a 161° sotto 10 mm.

trov. %: C 73,98; H 9,42.

per $C_{12}H_{16}O_2$ calc. : 74,22; 9,27.

Napoli. — Istituto di Chimica Organica della R. Università.

BERLINGOZZI S. — Sulle idroftalidi. - III. Derivati della $\Delta_{2\cdot6}$-di-idroftalide.

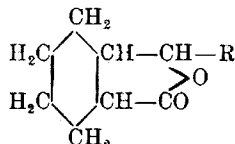
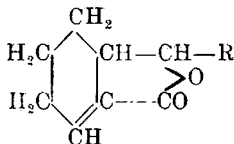
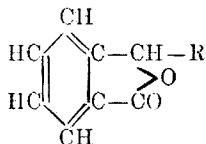
In precedenti ricerche [1] è stato dimostrato come, tanto per azione dei magnesio-jodo-alchili sull'anidride Δ_2-tetraidroftalica, quanto per idrogenazione delle alchiliden-ftalidi con amalgama di sodio a caldo, si ottengono le stesse mono-alchil-tetraidro-ftalidi.

Per questi composti, dotati di caratteristico odore, si può prevedere una certa facilità di fornire derivati e, conseguentemente, rappresentare un materiale specialmente adatto per lo studio dei rapporti fra costituzione e proprietà odoranti.

Per gli opportuni confronti con le ftalidi, con le tetraidroftalidi e con le esaidroftalidi:

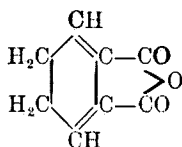
CH / HC⟨ ⟩C—CH—R / >O / HC ⟨ ⟩C—CO / CH

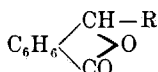
CH₂ / H₂C⟨ ⟩CH—CH—R / >O / H₂C ⟨ ⟩C—CO / CH

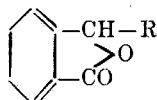
CH₂ / H₂C⟨ ⟩CH—CH—R / >O / H₂C ⟨ ⟩CH—CO / CH₂

già preparate, era desiderabile ottenere le alchil-diidroftalidi.

[1] *S. Berlingozzi* e *F. P. Mazza*, questa Gazzetta, **56**, 87 (1926); *S. Berlingozzi* e *L. Cione*, questa Gazzetta, **57**, 243 (1927).

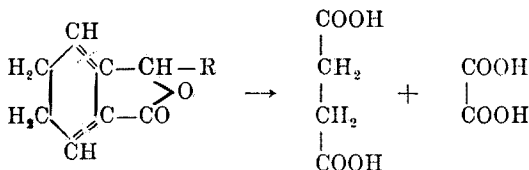
A tale scopo è stata estesa all'anidride $\Delta_{2,6}$-diidroftalica:

```
      CH
H2C ⁄ ⧵ C—CO
   |    |   >O
H2C ⧵ ⁄ C—CO
      CH
```

l'azione dei magnesio-jodo alchili. Si sono così potute ottenere sostanze corrispondenti alla formula:

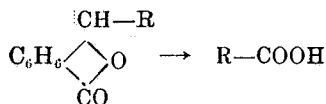
$$C_6H_6\begin{cases} CH-R \\ \quad >O \\ CO \end{cases}$$

per le quali, considerando il prodotto di partenza (anidride $\Delta_{2,6}$-diidroftalica), già si poteva aspettare la costituzione [2]:

```
 ⁄⧵ —CH—R
|  |   >O
 ⧵⁄ —CO
```

In ogni modo sono state effettuate su queste diidroftalidi alcune prove strutturali, e precisamente la scissione con alcali e l'ossidazione con permanganato potassico, le quali hanno dato risultati concordanti con la struttura prevista.

L'ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina ha condotto alla demolizione del nucleo con formazione di acidi succinico ed ossalico:

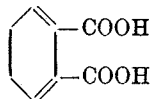
```
      CH                          COOH
H2C ⁄ ⧵ C—CH—R                    |
   |    |    >O          →        CH2     +     COOH
H2C ⧵ ⁄ C—CO                      |             |
      CH                          CH2           COOH
                                  |
                                  COOH
```

([2]) La $\Delta_{2,6}$-diidroftalide, della quale questi composti debbono considerarsi derivati di sostituzione alchilica, non era conosciuta ancora. Su di essa riferirà prossimamente il dott. Mazza.

La fusione con alcali ha fornito nettamente l'acido grasso relativo alla catena laterale, ed altri prodotti che non si sono potuti identificare.

$$C_6H_6\left\langle\begin{matrix} CH-R \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle O \longrightarrow R-COOH$$

Sono state anche effettuate la riduzione con amalgama di sodio a caldo e la riduzione con sodio ed alcool, le quali operazioni hanno condotto rispettivamente alle tetraidro- ed alle esaidro-ftalidi già ottenute in precedenti ricerche.

Per l'azione dei magnesio-jodo-alchili sull'anidride $\Delta_{2.6}$-diidroftalica si formano (come fu già osservato per il caso dell'anidride Δ_2-tetraidroftalica) accanto alle mono-alchil-diidroftalidi anche quantità non trascurabili di derivati bi-alchilici; cosicchè la purificazione del prodotto principale riesce assai incomoda ed il rendimento si abbassa notevolmente.

E' stato perciò indagato se le mono-alchil-diidroftalidi potessero più vantaggiosamente ottenersi per idrogenazione delle alchiliden-ftalidi. Fu già descritto in una precedente pubblicazione come questi ultimi composti, per azione dell'amalgama di sodio a freddo ed in piccolo eccesso relativamente al solo legame etilenico, forniscano le mono-alchil-ftalidi. E fu anche dimostrato che queste alchil-ftalidi con amalgama di sodio a caldo dànno le alchil-tetraidroftalidi. Appariva dunque opportuno sottoporre le stesse alchil-ftalidi a più blande condizioni di idrogenazione per arrivare ai corrispondenti diidroderivati. E' noto che nelle loro classiche ricerche sulla riduzione dell'acido ftalico A. Baeyer ed i suoi allievi [3] facendo agire su questo composto l'amalgama di sodio a freddo in notevole eccesso ottennero quasi esclusivamente l'acido $\Delta_{2.6}$-diidroftalico:

$$C_6H_6(COOH)_2$$

Si è perciò voluta provare l'idrogenazione delle alchil-ftalidi in condizioni analoghe, e si è così constatata, con rendimento soddisfacente, la formazione di composti perfettamente identici alle mono-alchil-$\Delta_{2.6}$-

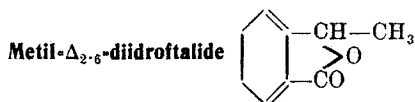
[3] Cfr. specialmente *Astiè*, A., **258**, 188; *Baeyer*, A., **269**, 196.

diidroftalidi precedentemente ottenute per mezzo dei magnesiani sulla anidride $\Delta_{2,6}$-diidroftalica. Anch'essi svolgono in differente grado il caratteristico odore di sedano.

PARTE SPERIMENTALE.

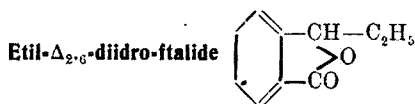
(Con la collaborazione di *C. Mennonna* e *A. Palma*).

Azione dei magnesio-jodo-alchili sull'anidride $\Delta_{2.6}$-diidroftalica.

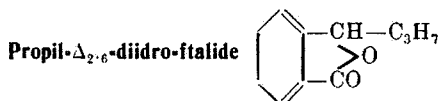
Metil-$\Delta_{2.6}$-diidroftalide (—CH—CH_3 >O —CO)

Gr. 3,2 di magnesio e gr. 18,9 di joduro di metile sono sciolti in circa 50 cc. di etere e poi trattati a piccole porzioni agitando con gr. 10 di anidride $\Delta_{2.6}$-diidroftalica. Si ha vivace reazione con formazione di una massa rosso-bruna. Si scalda a b. m. per 4 ore. Dopo raffreddamento si decompone con ghiaccio ed acido solforico diluito. Lo strato etereo colorato in giallo si separa, si lava con acqua fino a scomparsa di acidità e si sbatte poi ripetutamente con soluzione di carbonato sodico al 10 %. Finalmente si lava ancora con acqua, si essicca su cloruro di calcio e si distilla l'etere. Resta così un olio giallo-bruno che si purifica per distillazione frazionata.

La sostanza pura bolle a 148° sotto 14 mm., è quasi incolora e odora di sedano; si scioglie bene nell'alcool e nell'etere, non si scioglie quasi affatto nell'acqua e nei carbonati alcalini. Negli alcali caustici a caldo passa lentamente in soluzione separandosi nuovamente per acidificazione.

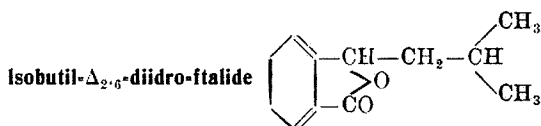
trov. %: C 71,8; H 6,82.
per $C_9H_{10}O_2$ calc. : 72 ; 6,66.

Etil-$\Delta_{2.6}$-diidro-ftalide (—CH—C_2H_5 >O —CO)

Si prepara in modo analogo ed ha proprietà assai simili a quelle del derivato metilico. Bolle a 143° sotto 6 mm. ed a 151° sotto 10 mm.

trov. %: C 72,93; H 7,46.
per $C_{10}H_{12}O_2$ calc. : 73,17; 7,31.

Propil-$\Delta_{2,6}$-diidro-ftalide $C_6H_6 \langle {}^{CH-C_3H_7}_{CO} \rangle O$

Bolle a 160° sotto 9 mm.

trov. %: C 74,10; H 8,11.
per $C_{11}H_{14}O_2$ calc. : 74,15; 7,97.

Isobutil-$\Delta_{2,6}$-diidro-ftalide $C_6H_6 \langle {}^{CH-CH_2-CH(CH_3)_2}_{CO} \rangle O$

Bolle a 164° sotto 10 mm.

trov. %: C 74,71; H 8,41.
per $C_{12}H_{16}O_2$ calc. : 75,00; 8,33.

IDROGENAZIONE DELLE ALCHIL-FTALIDI
CON ECCESSO DI AMALGAMA DI SODIO A FREDDO.

Preparazione dell'etil-$\Delta_{2,6}$-tetraidro-ftalide.

Gr. 5 di etil-ftalide sono saponificati a b. m. con circa 20 cc. d'idrato sodico al 25 %. Dopo raffreddamento si satura il liquido con anidride carbonica e si aggiungono gr. 33 di amalgama di sodio al 3 %. Si lascia in riposo fino a completa decomposizione dell'amalgama, ciò che avviene dopo circa 24 ore. Allora si satura di nuovo con anidride carbonica, si aggiungono altri 33 gr. di amalgama e si opera nel solito modo fino ad aggiungerne ancora 33 gr. Cessato completamente lo svolgimento d'idrogeno si separa il liquido acquoso dal mercurio, si acidifica con acido solforico e si estrae con etere. L'estratto etereo si sbatte con carbonato sodico diluito, si lava con acqua e si essicca. Per evaporazione dell'etere si ha un residuo liquido che si unisce a quello proveniente da altre preparazioni e si distilla frazionatamente. Il prodotto puro bolle a 151° sotto 10 mm. e risulta in tutte le sue proprietà identico alla etil-$\Delta_{2,6}$-diidro-ftalide precedentemente descritta.

In modo del tutto analogo si ottengono la *propil-* e la *isobutil-$\Delta_{2,6}$-diidro-ftalide*. Come è stato già accennato, questo metodo è da preferirsi.

PROVE STRUTTURALI.

Saponificazione delle alchil-$\Delta_{2.6}$-diidroftalidi. Acidi ossialchil-diidrobenzoici.

Gr. 5 di etil-diidro-ftalide sono scaldati a b. m. con circa 20 cc. di idrato sodico al 25 %, fino a completa soluzione. Si raffredda energicamente con ghiaccio e si neutralizza con acido solforico diluito. Precipita così una sostanza butirrosa che non si riesce ad ottenere solida. Essa viene sciolta in etere, la soluzione eterea viene dibattuta con ammoniaca al 10 % e la soluzione ammoniacale, evaporata nel vuoto fino a piccolo volume, si tratta con nitrato di argento, si raccoglie il precipitato bianco formatosi, si lava ed essicca. Esso corrisponde al sale di argento dell'acido ossipropil-diidro-benzoico.

trov. %: Ag 37,12.
per $C_{10}H_{13}O_3Ag$ calc. : 37,35.

Ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina.

Gr. 5 di etil-diidroftalide sono saponificati come al solito, ed il liquido raffreddato in modo che la temperatura rimanga entro i 5-10°. Si aggiunge allora una soluzione di permanganato al 2 % fino a permanenza della colorazione violetta. Si lascia a sè per circa mezz'ora, poi si filtra, si lava il precipitato manganico e si distilla il filtrato dopo averlo lievemente acidificato con acido cloridrico. Nel distillato si riconosce la presenza dell'acido propionico sia con la reazione del cloruro ferrico sia trattando con barite e acetato di bario con che si formano per lenta evaporazione i cristalli monoclini caratteristici di $Ba(C_2H_3O_2)_2$ + + $5Ba(C_3H_5O_2)_2$. Il liquido non distillato viene fortemente concentrato ed estratto ripetutamente con etere. L'estratto etereo lascia uno sciroppo giallastro che neutralizzato e trattato con cloruro di calcio dà un precipitato che si riconosce per ossalato di calcio. Si filtra nuovamente, si acidifica il liquido e si estrae con etere. L'estratto etereo lascia una piccola quantità di sostanza cristallina che purificata dall'acqua mostra un punto di fusione di 183-184° e le proprietà dell'acido succinico.

Scissione alcalina.

Gr. 2 di etil-diidroftalide sono trattati con circa 5 gr. di potassa caustica solida e poche gocce di acqua ; il miscuglio viene riscaldato

in un palloncino tubulato comunicante con una boccetta di condensazione raffreddata con ghiaccio. Già a 180° si nota imbrunimento e svolgimento gassoso. S' innalza gradatamente la temperatura fino verso i 280° e si mantiene così per circa un quarto d'ora. E' distillata poca acqua e piccole quantità di sostanza inalterata. Il residuo solido bruno si acidifica con acido solforico diluito e si distilla raccogliendo le prime porzioni. In esse è evidente l'odore di acido propionico la cui presenza viene confermata con le solite reazioni. Il liquido non distillato è fortemente colorato e non ha permesso altre indagini.

Riduzione con amalgama di sodio a caldo.

Gr. 10 di etil-diidroftalide sono saponificati con 30 cc. di idrato sodico al 20 %. scaldando a b. m. Si diluisce con acqua fino a 80 cc. e si aggiungono in una volta gr. 150 di amalgama di sodio al 3 %, mantenendo poi l'ebollizione fino ad esaurimento dell'amalgama. Si raffredda, si decanta il liquido acquoso, si acidifica e si estrae con etere. L'estratto etereo viene lavato con carbonato sodico, poi con acqua ed infine essiccato. Per evaporazione del solvente e distillazione frazionata del residuo si ottiene un liquido incolore che bolle a 151° sotto 10 mm. e mostra tutte le proprietà della etil-Δ_6-tetraidroftalide descritta in precedenti note (1).

Riduzione con sodio ed alcool.

Gr. 3 di etil-diidroftalide sono sciolti in 100 cc. di alcool assoluto, e la soluzione viene saturata con sodio (aggiungendolo a piccole porzioni) prima a freddo poi a 100°. Dopo di che si raffredda, si tratta con acqua fino a soluzione e si distilla la maggior parte dell'alcool. Si lascia ancora raffreddare, poi si acidifica e si estrae con etere. L'estratto etereo, lavato ed essiccato, lascia un liquido odorante di sedano la cui soluzione in alcali caustici è stabile al permanganato e che verosimilmente corrisponde alla etil-esaidro-ftalide. Infatti in condizioni simili a quelle indicate per la preparazione del sale argentico dell'acido ossipropildiidrobenzoico si ottiene anche qui un prodotto la cui composizione concorda con quella del sale d'argento dell'acido ossipropil-esaidrobenzoico.

trov. % : Ag 36,71.

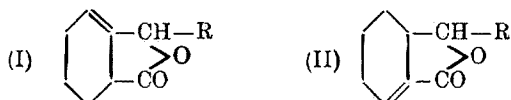
per $C_{10}H_{17}O_3Ag$ calc. : 36,84.

Napoli. — Istituto di Chimica Organica della R. Università.

(1) *S. Berlingozzi* e *F. P. Mazza*, loc. cit.; *S. Berlingozzi* e *L. Cione*, questa Gazzetta, 57, 247 (1927).

BERLINGOZZI S. e LUPO G. — Sulle idroftalidi. - IV. Sul derivato n.butilico della Δ_6-tetraidroftalide.

Nei derivati monoalchil-tetraidroftalidici ottenuti in precedenti ricerche [1] e per i quali si presentavano possibili le due formule:

(I) $C_6H_8 < {}^{CH-R}_{CO} > O$ (II) $C_6H_8 < {}^{CH-R}_{CO} > O$

furono effettuate le seguenti indagini strutturali:

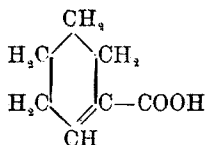
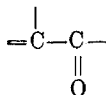
1) Ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina;

2) Riduzione con sodio e alcool;

3) Scissione alcalina;

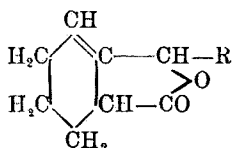
4) Rifrattività e potere dispersivo.

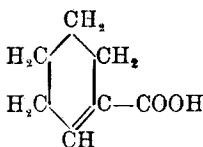
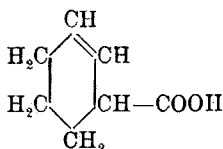
La riduzione con sodio e alcool portò alla completa idrogenazione del nucleo. La scissione alcalina fornì l'acido grasso relativo all'aggruppamento alchilico laterale, ed acido Δ_1-tetraidrobenzoico:

CH_2 — H_2C / CH_2 — H_2C / $C-COOH$ — CH

Specialmente questa prova concordava con la struttura (II) assegnata alle nostre tetraidro-ftalidi. Parlavano anche in favore di questa struttura i valori della rifrattività e della dispersione molecolare che mostrarono una lieve esaltazione spiegabile con la presenza, nella stessa figurazione, del sistema di doppi legami coniugati:

$$=\overset{|}{C}-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-$$

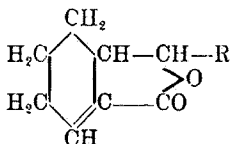
[1] *S. Berlingozzi* e *F. P. Mazza*, questa Gazzetta, **56**, 87 (1926); *S. Berlingozzi* e *L. Cione*, questa Gazzetta, **57**, 243 (1927).

Soltanto i risultati dell'ossidazione, per quanto concordanti con ambedue le formule I e II, facevano pensare prevalentemente alla struttura:

```
          CH
   H2C  //   C------CH-R
     |       |        >O
   H2C       CH---CO
       \   /
        CH2
```

Infatti per ossidazione si erano ottenute, oltre ad acidi grassi provenienti dalla demolizione del nucleo e della catena laterale, anche le mono-alchil-ftalidi provenienti dalla deidrogenazione del nucleo medesimo. Ed è d'altra parte noto che dei due acidi tetraidrobenzoici:

```
       CH2                          CH
  H2C /   \ CH2               H2C /  \\ CH
    |       |                   |       |
  H2C       C-COOH            H2C       CH-COOH
      \   //                      \   /
       CH                          CH2
```

Acido Δ_1-tetraidrobenzoico — Acido Δ_2 (o Δ_5)-tetraidrobenzoico

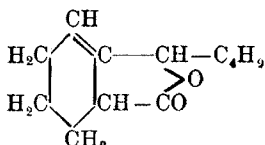
il primo, analogo alle Δ_6-tetraidroftalidi:

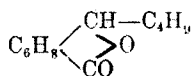
```
        CH2
  H2C /    \ CH---CH-R
    |       |       >O
  H2C       C-----CO
      \   //
       CH
```

è discretamente stabile e ossidato si scinde nel doppio legame ([2]), mentre il secondo nelle stesse condizioni si trasforma di preferenza in acido benzoico. Come abbiamo accennato, le tetraidroftalidi descritte in precedenti note mostravano all'ossidazione la caratteristica dell'acido Δ_2 (o Δ_5)-tetraidrobenzoico di dare il corrispondente composto a nucleo aromatico.

Per quanto ogni considerazione su tali analogie non possa avere un valore decisivo, è parso conveniente ripetere le prove di ossidazione sopra una maggiore quantità di sostanza e variando anche lievemente le condizioni di temperatura. Si è potuto in tal modo constatare che

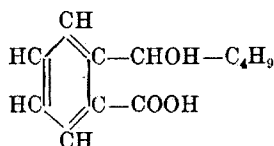
([2]) Cfr., Aachan, A., 271, 231 e seg. (1892).

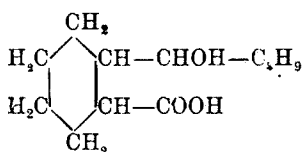
se la temperatura si mantiene a 0° prevale la formazione del composto a nucleo aromatico, mentre si formano prevalentemente acidi grassi se la temperatura si aggira intorno agli 8°. Questo comportamento, intermedio fra quello dell'acido Δ_1-tetraidrobenzoico, e quello dell'acido Δ_2-tetraidrobenzoico, non sembra dunque di grande rilievo per quanto concerne il particolare strutturale suaccennato. Sotto questo riguardo era invece di evidente interesse lo studio dell'azione dell'joduro di n.butil-magnesio sull'anidride Δ_2-tetraidroftalica. Infatti con questa reazione dovendosi formare la n.butil-tetraidroftalide, si sarebbe potuto in tal modo constatare, oppur no, la sua identità con la *sedanolide:*

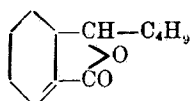
$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH \\ H_2C \diagup\!\!\diagdown C - CH - C_4H_9 \\ \quad | \quad\;\; | \qquad\quad > O \\ H_2C \diagdown\!\!\diagup CH - CO \\ \quad\;\; CH_2 \end{array}$$

di *Ciamician* e *Silber;* e da questo confronto si sarebbe tratto importante argomento per l'assegnazione della formula di struttura ai composti ottenuti dalla reazione stessa. Abbiamo perciò preparata la n.butil-tetraidroftalide non soltanto col metodo accennato, ma anche per mezzo della condensazione delle anidridi ftalica e n.valerianica, e successiva idrogenazione della butiliden-ftalide formatasi. Con ambedue i procedimenti si arriva allo stesso composto la cui composizione concorda con la formula:

$$C_6H_8 \begin{array}{l} \diagup CH - C_4H_9 \\ \quad\;\; > O \\ \diagdown CO \end{array}$$

La sostanza odora fortemente di sedano, specialmente allo stato di grande diluizione; bolle a 188° sotto 17 mm. e cioè a temperatura un poco più alta che non la *sedanolide* dalla quale dunque si differenzia, per quanto alle prove di ossidazione e di riduzione essa fornisca i medesimi composti ottenuti da Ciamician e Silber nel loro classico studio e cioè rispettivamente l'acido ossiamil-benzoico ([3]):

([3]) La prova d'ossidazione ha fornito, per altro, prevalentemente acidi grassi; ed in questo particolare risiede, perciò, una certa differenza di comportamento fra il nostro prodotto e la *sedanolide* che nelle stesse condizioni dà prevalentemente acido ossiamil-benzoico.

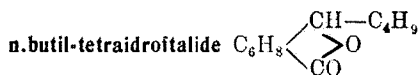
CH
HC ⁄ ∖ C—CHOH—C_4H_9
HC ∖ ⁄ C—COOH
CH

ed il corrispondente derivato esaidrogenato:

CH_2
H_2C ⁄ ∖ CH—CHOH—C_4H_9
H_2C ∖ ⁄ CH—COOH
CH_2

Inoltre, per scissione alcalina il nostro prodotto ha fornito acido Δ_1-tetraidrobenzoico: e ciò, pur non costituendo una dimostrazione decisiva, parla tuttavia in favore della struttura:

—CH—C_4H_9
>O
—CO

Abbiamo poi notata una marcata differenza fra l'ossiacido corrispondente alla butil-tetraidroftalide da noi ottenuta e l'*acido sedanolico* che si ha per saponificazione della *sedanolide*. Anche i valori della refrattività e della dispersione molecolare sono risultati lievemente esaltati. Resta dunque accertato che con i procedimenti sintetici da noi impiegati si arriva ad un isomero della sedanolide, come, del resto, le prime ricerche di S. Berlingozzi e F. P. Mazza lasciavano prevedere.

PARTE SPERIMENTALE.

Azione dell'joduro di n.butil-magnesio sull'anidride Δ_2-tetraidroftalica.

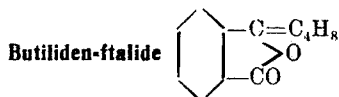
n.butil-tetraidroftalide $C_6H_8\left\langle\begin{matrix}CH—C_4H_9\\ \rangle O \\ CO\end{matrix}\right.$

Gr. 2,4 di magnesio e gr. 18,4 di joduro di n.butile sono trattati con 50 cc. di etere anidro fino a soluzione; quindi si aggiungono a

poco per volta gr. 7,6 di anidride Δ_2-tetraidroftalica finemente polverizzata. Quando la vivace reazione è assai attenuata si scalda a b. m. per circa 4 ore e dopo raffreddamento si decompone con ghiaccio e acido solforico diluito. Lo strato etereo si separa, si lava con acqua, poi si dibatte con carbonato sodico al 10 %, si lava nuovamente, si essicca e si distilla l'etere. Resta così un olio bruno che si distilla frazionatamente. Questo frazionamento è assai difficile per la presenza di una notevole frazione di testa che probabilmente, come abbiamo già osservato in casi consimili, contiene il derivato dibutilico della tetraidroftalide. In ogni modo dopo ripetuti frazionamenti siamo riusciti ad ottenere come prodotto principale una fase abbastanza pura bollente a 187-188° sotto 17 mm. Queste difficoltà nella purificazione abbassano sensibilmente il rendimento.

trov. %: C 74,19; H 9,41,
per $C_{12}H_{18}O_2$ calc. : 74,22; 9,27.

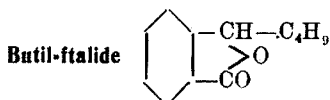
Il prodotto odora fortemente di sedano specialmente allo stato di grande diluizione, ed è solubile nell'etere, nell'alcool, insolubile nell'acqua.

Condensazione dell'anidride ftalica con l'anidride n.valerianica.

Butiliden-ftalide $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C=C_4H_8\\ \quad\rangle O\\ CO\end{matrix}\right.$

Gr. 25 di anidride ftalica sono mescolati con gr. 22 di n.valerianato sodico e trattati con gr. 36 di anidride n.valerianica. Il miscuglio viene scaldato a bagno di lega intorno ai 170° fino a cessazione dello sviluppo di anidride carbonica, ciò che richiede circa due ore. Il prodotto oleoso ottenuto si scalda a b. m. con 300 cc. d'acqua per trasformare in acidi le anidridi residue. Dopo raffreddamento si aggiunge ammoniaca in eccesso; in tal modo gli acidi passano in soluzione, mentre la n.butiliden-ftalide rimane come olio giallo bruno. Purificata dal cloroformio si ottiene in finissimi aghi disposti a raggiera fusibili a 82-83°.

trov. %: C 76,38; H 6,54.
per $C_{12}H_{12}O_2$ calc. : 76,60; 6,38.

Il composto non è molto stabile; dopo qualche giorno di riposo incomincia a decomporsi con formazione di un liquido bruno.

Butil-ftalide (structural formula: benzene ring with $-CH-C_4H_9$, $>O$, $-CO$)

Una soluzione di gr. 18,8 di butiliden-ftalide in piccolo eccesso di idrato sodico viene diluita con 500 cc. d'acqna, e ad essa si aggiungono a piccole porzioni gr. 120 (calc. 100) di amalgama di sodio al 5 %. Si lascia in riposo fino a completa decomposizione dell'amalgama, poi si decanta, si acidifica il liquido e si estrae con etere. Dopo evaporazione del solvente resta un olio che distilla a 178° sotto 15 mm. e mostra proprietà perfettamente identiche a quelle descritte da *Ciamician* e *Silber* per la *butil-ftalide* da essi ottenuta ossidando la *sedanolide* ([1]).

Acido ossiamil-benzoico (structural formula: benzene ring with $-CHOH-C_4H_9$ and $-COOH$)

Gr. 2 di butil-ftalide vengono saponificati con un eccesso di potassa caustica al 25 %. Dopo circa 10' si ha la completa soluzione che viene gradatamente raffreddata fino a 0° e poi neutralizzata con acido solforico diluito evitando con cura l'eccesso di questo e raffreddando con ghiaccio. Si ottiene così un precipitato butirroso che si separa dal liquido per decantazione, si scioglie nell'etere, si essicca la soluzione eterea e si evapora alquanto nel vuoto la medesima soluzione. Si tratta poi con etere di petrolio, ed in tal modo si ottiene una massa cristallina bianca di aghetti raggruppati a raggiera. Ripetendo ancora la cristallizzazione d'all'etere ed etere di petrolio si ha un prodotto puro fusibile a 71-72° facilmente solubile nell'etere, nel benzolo e nell'etere acetico, quasi insolubile nell'etere di petrolio.

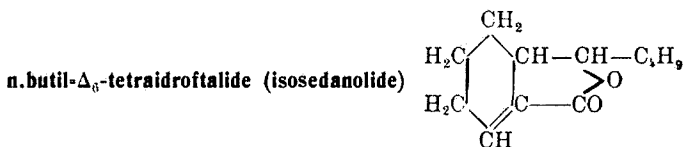
Lentamente si trasforma nella butil-ftalide e tale trasformazione avviene rapidamente per riscaldamento in presenza di acidi minerali.

Tutti i caratteri di questo composto concordano con quelli descritti da *Ciamician* e *Silber* per l'acido ossiamil-benzoico.

([1]) Cfr. Questa Gazzetta, 28, I, 473 e 474.

Riduzione della n.butil-ftalide con amalgama di sodio a caldo.

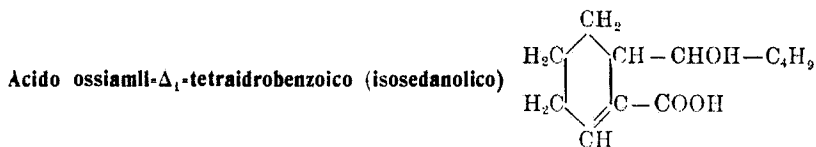
n.butil-Δ_6-tetraidroftalide (isosedanolide)

$$
\begin{array}{l}
\quad\;\; CH_2 \\
H_2C \diagup \;\; \diagdown CH-CH-C_4H_9 \\
\;\;\; | \qquad\quad | \qquad\quad > O \\
H_2C \diagdown \;\; \diagup\!\!\!/ C\text{——}CO \\
\quad\;\; CH
\end{array}
$$

Gr. 10 di n.butil-ftalide vengono saponificati con piccolo eccesso d'idrato sodico; si aggiunge poi acqua fino a 80 cc. e si tratta tutto in una volta con 300 gr. di amalgama di sodio al 3 %. Si fa bollire a ricadere per 4 ore. Dopo raffreddamento si separa il liquido acquoso dal mercurio, si acidifica con acido solforico diluito e si estrae con etere. L'estratto etereo viene dibattuto con carbonato sodico diluito, lavato con acqua ed essiccato con cloruro di calcio. Per allontanamento dell'etere resta un olio che si distilla frazionatamente. Il prodotto puro è un liquido oleoso incolore che bolle a 174° sotto 10 mm. e a 188° sotto 17 mm., odora fortemente di sedano specialmente se si stropiccia fra le dita, è solubile nell'etere, nell'alcool, quasi affatto insolubile nell'acqua.

trov. %: C 74,05; H 9,35.
per $C_{12}H_{18}O_2$ calc. : 74,22; 9,27.

Il confronto di questo composto con quello ottenuto dalla reazione di Grignard dimostra la perfetta identità dei due prodotti.

Acido ossiamil-Δ_1-tetraidrobenzoico (isosedanolico)

$$
\begin{array}{l}
\quad\;\; CH_2 \\
H_2C \diagup \;\; \diagdown CH-CHOH-C_4H_9 \\
\;\;\; | \qquad\quad | \\
H_2C \diagdown \;\; \diagup\!\!\!/ C-COOH \\
\quad\;\; CH
\end{array}
$$

Soprattutto nella preparazione di questo ossiacido si nota una sensibile differenza fra la sadanolide ed il composto isomerico precedentemente descritto. Infatti mentre dalla sedanolide si passa per saponificazione all'acido sedanolico fus. a 89°, operando allo stesso modo sul nostro composto abbiamo ottenuto un ossiacido di consistenza sciropposa del quale abbiamo preparato ed analizzato il sale d'argento.

Gr. 2 di butil-Δ_6-tetraidroftalide sono saponificati nel modo già descritto; la soluzione alcalina viene raffreddata con ghiaccio e poi, sempre raffreddando, neutralizzata con acido solforico diluito. Si separa così uno sciroppo solubile nell'alcool, nell'etere, poco solubile nell'etere di petrolio. Malgrado ogni tentativo non si riesce ad ottenerlo allo stato solido. Si scioglie a freddo nei carbonati e negli idrossidi alcalini, e da tali soluzioni si separa nuovamente per acidificazione. Per l'analisi servì il sale d'argento.

trov. %: Ag 33,95.
per $C_{12}H_{19}O_3Ag$ calc. : 33,82.

PROVE STRUTTURALI SULLA BUTIL-TETRAIDROFTALIDE SINTETICA.
OSSIDAZIONE CON PERMANGANATO POTASSICO IN SOLUZIONE ALCALINA.

Gr. 10 di prodotto sono saponificati nel solito modo. La soluzione si raffredda con ghiaccio e si aggiunge permanganato potassico al 2 % a poco per volta fino a persistente colorazione violetta. Dopo circa mezz'ora di riposo, si filtra e si lava il precipitato manganico e si concentra nel vuoto il liquido fino a piccolo volume. Si acidifica allora con acido solforico e si distilla in corrente di vapore. Passano così l'acido valerianico che si riconosce all'odore, ed una sostanza oleosa che si deposita al fondo del recipiente. Tutto il distillato viene alcalinizzato con carbonato sodico ed estratto con etere. L'estratto etereo lascia circa 1 gr. di olio che per questa sua tenue quantità non può essere purificato. Esso viene invece saponificato con potassa caustica al 25 % e la soluzione alcalina, dopo raffreddamento a 0°, è neutralizzata con acido solforico diluito ed estratta con etere. L'estratto etereo è lavato con acqua, essiccato e poi evaporato nel vuoto fino a piccolo volume. Per successiva aggiunta d'etere di petrolio si separa una sostanza butirrosa che presto diventa cristallina. Ripetendo in essa la purificazione con etere ed etere di petrolio si ottengono finissimi aghi disposti a raggiera fus. a 71-72°. Tale prodotto in tutte le sue proprietà si mostra identico all'acido ossiamil-benzoico. Ciò che non è distillato in corrente di vapore si estrae con etere. L'estratto etereo lascia uno sciroppo giallastro che si scioglie in poca acqua, si neutralizza con ammoniaca e si tratta con cloruro di calcio ed acido acetico; precipita così ossalato di calcio. Si filtra, si aggiunge acido solforico e si estrae con etere. L'estratto etereo abbandona una sostanza cristallina che si purifica dall'acqua e carbone animale: fonde a **183-184°** e

mostra le proprietà dell'acido succinico. Ciò che non si è disciolto nell'etere è costituito da un liquido assai bruno che non ha permesso ulteriori ricerche.

Riduzione con sodio ed alcool.

Gr. 3 di sostanza sono sciolti in 100 cc. d'alcool assoluto, ed alla soluzione si aggiunge sodio a piccole porzioni fino a saturazione prima a freddo poi scaldando a b. m. Dopo raffreddamento si tratta la massa solida con acqua fino a soluzione e si distilla la maggior parte dell'alcool. Si raffredda, si acidifica con acido solforico e si estrae con etere. L'estratto lavato, essiccato ed evaporato lascia un olio quasi incolore (2 gr. circa) che è saponificato con potassa caustica. La soluzione alcalina raffreddata con ghiaccio e neutralizzata con acido solforico diluito dà luogo ad un precipitato dapprima butirroso, poi cristallino che si purifica sciogliendolo nell'etere e precipitandolo con etere di petrolio, e finalmente cristallizzandolo dall'etere acetico. Il composto fonde a 131° e in tutte le sue proprietà si mostra identico all'acido ossiamil-esaidrobenzoico ottenuto da *Ciamician* e *Silber* per riduzione della sedanolide ([5]).

Scissione alcalina.

Gr. 3 di sostanza sono trattati con gr. 7 di potassa caustica solida e poche gocce d'acqua. Si scalda il miscuglio in un palloncino tubulato comunicante con una boccetta di condensazione. Verso i 200° incomincia la decomposizione con ingiallimento della massa e svolgimento di bollicine gassose. Mantenendo intorno a 280° dopo circa 15′ la reazione cessa. È distillata una piccola quantità d'acqua e di sostanza inalterata. Il residuo sciolto in acqua bollente e acidificato svolge odore di acido valerianico. Si estrae con etere, si evapora l'estratto etereo e nella sostanza oleosa residua si può identificare l'acido Δ_1-tetraidrobenzoico. Infatti per riscaldamento con soluzione acetica d'acido bromidrico per 4 ore in tubo chiuso a 100° si ottiene acido β-bromoesaidrobenzoico fusibile a 108-109°.

([5]) **Cfr. Questa Gazzetta, 28, I,** 471.

Rifrattività e dispersione.

Per questa determinazione abbiamo usato un refrattometro Pulfrich-Zeiss ad incidenza rasante e, come sorgente luminosa, un tubo d'idrogeno. I risultati sono esposti nella seguente tabella:

$$\mathfrak{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} \qquad T = 21^0{,}6 \; ; \; d = 1{,}048$$

$n_\alpha = 1{,}51254$	$\mathfrak{M}_\alpha = 55{,}30$	trovato	
	$54{,}05$	calcolato	
	$\Delta = 1{,}25$	. . . .	$E\Sigma_\alpha = 2{,}5\ \%$
$n_\beta = 1{,}52727$	$\mathfrak{M}_\beta = 56{,}70$	trovato	
	$54{,}98$	calcolato	
	$\Delta = 1{,}72$	. . . .	$E\Sigma_\beta = 3{,}1\ \%$
	$\mathfrak{M}_\beta - \mathfrak{M}_\alpha = 1{,}40$	trovato	
	$0{,}93$	calcolato	
	$\Delta = 0{,}47$	. . . .	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = 50\ \%$

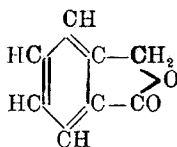
Napoli. — Istituto di Chimica Organica della R. Università.

BERLINGOZZI S. — Sulle idroftalidi. - V. Contributo allo studio dei rapporti fra costituzione e odore.

In quattro note precedentemente pubblicate [1] sono stati descritti numerosi derivati alchilidenici ed alchilici della ftalide e delle idroftalidi.

La sintesi e lo studio di questi interessanti composti erano volti allo scopo di mettere in evidenza la loro relazione con la *sedanolide*, ed al tempo stesso di portare un contributo alla conoscenza dei rapporti fra costituzione chimica e proprietà odoranti. Per gli opportuni confronti in questo senso si poteva disporre delle seguenti serie di composti:

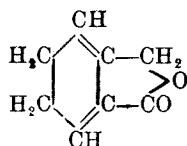
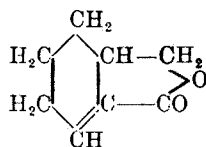
1. Derivati della ftalide:

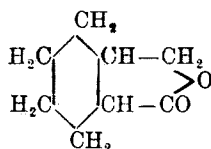
```
        CH
   HC //  \\ C—CH2
     |     |     >O
   HC \\  / C—CO
        CH
```

[1] *Berlingozzi S.* e collaboratori, questa Gazzetta, **56**, I, 88 e segg.

2. Derivati della $\Delta_{2,6}$-diidroftalide:

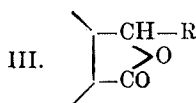
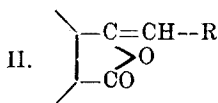
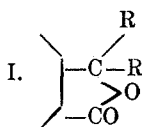
```
       CH
     /    \\
 H2C        C—CH2
  |         |    >O
 H2C        C—CO
     \\    /
       CH
```

3. Derivati della Δ_6-tetraidroftalide:

```
       CH2
     /    \
 H2C        CH—CH2
  |         |     >O
 H2C        C——CO
     \    //
       CH
```

4. Derivati della esaidroftalide:

```
       CH2
     /    \
 H2C        CH—CH2
  |         |     >O
 H2C        CH—CO
     \    /
       CH2
```

Di questi quattro composti fondamentali nessuno possiede odore di sedano nè ad esso rassomigliante. La ftalide ordinaria ha un odore che ricòrda quello delle mandorle amare, e le idroftalidi suddette hanno un odore terpenico. La comparsa dell'odore di sedano si ha invece quando avviene la sostituzione dell' idrogeno del gruppo ftalidico con radicali alchilici. Sotto questo riguardo si possono fare diverse considerazioni. I composti che si ottengono per sostituzione di due atomi di idrogeno con due radicali alchilici (I) svolgono un odore assai debole che soltanto lentamente ricorda quello del sedano. Molto più intenso e somigliante a quest'ultimo (per quanto assai tendente al dolciastro) è l'odore dei composti in cui la sostituzione dei due idrogeni è effettuata per mezzo di un gruppo alchilidenico (II).

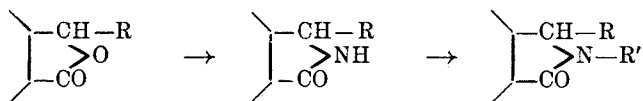
Notevolmente più vicino all'odore di sedano è quello dei composti in cui un solo atomo d' idrogeno del gruppo ftalidico è sostituito da un radicale alchilico (III):

```
          R
   \     /              \                        \
I.  |—C—R         II.    |—C=CH—R        III.     |—CH—R
    |   >O               |   >O                   |    >O
   /|—CO                /|—CO                    /|—CO
```

e tra queste sostanze si raggiunge il massimo di rassomiglianza nei derivati monoalchilici della tetraidro- e della esaidroftalide.

Anche il radicale alchilico ha influenza specialmente sulla intensità dell'odore; intensità che aumenta con l'aumentare della grandezza del sostituente. E' poi necessario che il sostituente sia alifatico; infatti nei derivati arilici della ftalide ed in quelli delle idroftalidi (che sono de-

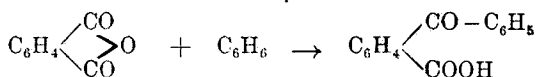
scritti più avanti in questa pubblicazione) non si nota un odore somigliante a quello del sedano.

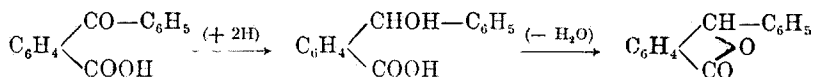
Sempre nei riguardi dei rapporti fra costituzione e odore sarà oggetto di ulteriore studio il passaggio dalle ftalidi e idroftalidi alle corrispondenti ftalimidine e idroftalimidine, sostituite e non sostituite:

$$\left.\begin{matrix}-CH-R\\ >O\\ -CO\end{matrix}\right. \rightarrow \left.\begin{matrix}-CH-R\\ >NH\\ -CO\end{matrix}\right. \rightarrow \left.\begin{matrix}-CH-R\\ >N-R'\\ -CO\end{matrix}\right.$$

PARTE SPERIMENTALE.

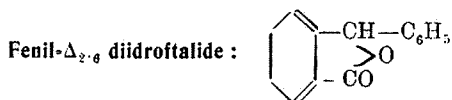
Derivati arilici delle idroftalidi.

Erano conosciute da qualche tempo la monofenil-ftalide (1) e la difenil-ftalide (3). Per lo scopo sopra indicato era necessario ottenere i derivati monofenilici della $\Delta_{2.6}$ diidroftalide e della Δ_6-tetraidroftalide. Tale ottenimento è stato raggiunto sia per azione del bromuro di magnesio-fenile sulle anidridi idroftaliche, sia con procedimento analogo a quello indicato da Graebe e Ullmann per la fenil-ftalide, procedimento che parte dalla condensazione dell'anidride ftalica con benzene:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\\ >O\\ \diagdown CO\end{matrix} + C_6H_6 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO-C_6H_5\\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

e successiva riduzione dell'acido o.benzoil-benzoico così ottenuto:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO-C_6H_5\\ \diagdown COOH\end{matrix} \xrightarrow{(+2H)} C_6H_4\begin{matrix}\diagup CHOH-C_6H_5\\ \diagdown COOH\end{matrix} \xrightarrow{(-H_2O)} C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH-C_6H_5\\ >O\\ \diagdown CO\end{matrix}$$

Azione del bromuro di fenil-magnesio sull'anidride $\Delta_{2.6}$-diidroftalica

Fenil-$\Delta_{2.6}$ diidroftalide:

$$\left.\begin{matrix}-CH-C_6H_5\\ >O\\ -CO\end{matrix}\right.$$

Gr. 4,8 di magnesio e gr. 31,4 di bromobenzolo sono sciolti in 100 cc. di etere anidro. Si aggiungono poi a piccole porzioni agitando gr.

(1) *Rotering J.*, 1875, 596; *Graebe* e *Ullmann*, A. 291, 9; *Ullmann*, A. 291, 23.
(3) *Bauer*, Ber., 37, 735; 38, 240.

15 di anidride $\Delta_{2 \cdot 6}$ diidroftalica polverizzata. Si ha energica reazione con sviluppo di calore. Il miscuglio viene lasciato a sè per mezz'ora, dopo di che si riscalda a b. m. per circa 4 ore. Dopo raffreddamento si decompone con ghiaccio ed acido solforico. Lo strato etereo colorato in giallo con fluorescenza verde si lava con acqua, si dibatte con carbonato sodico al 10 %. Finalmente si lava ancora, si essicca e si distilla l'etere. Resta così un olio giallo-bruno che si distilla frazionatamente. La maggior parte passa a 197-198° sotto 14 mm,

Una parte non trascurabile passa a temperature inferiori non fisse e per raffreddamento solidifica in una massa cristallina fusibile verso i 65° e che purificata dall'alcool si riconosce per difenile.

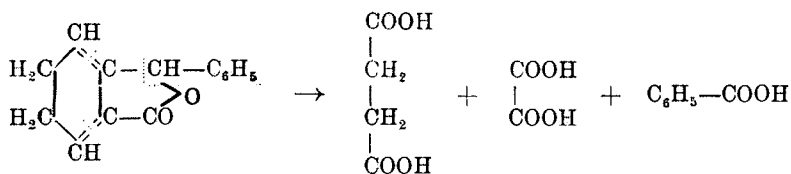
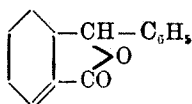
Il prodotto principale è un olio densissimo che per raffreddamento a circa 5° solidifica e col ritorno alla temperatura ordinaria si liquefa nuovamente. Il suo odore ricorda quello della trementina. La sua composizione corrisponde a quella della fenil-diidroftalide.

trov. %: C 79,11 ; H 5,84.
per $C_{14}H_{12}O_2$ calc. : 79,24 ; 5,66.

Il prodotto è solubile nell'alcool, insolubile nell'acqua e negli alcali a freddo. Si scioglie molto lentamente nell' idrato sodico a b. m. Per ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina, nelle condizioni descritte in precedenti note, esso fornisce acidi benzoico, succinico, ossalico, ciò che è in accordo con la struttura suindicata:

CH
H_2C / C — CH — C_6H_5
| | >O
H_2C \ C — CO
CH

$\rightarrow$ COOH | CH_2 | CH_2 | COOH + COOH | COOH + C_6H_5—COOH

Fenil-Δ_6-tetraidroftalide —CH — C_6H_5 >O —CO

Si prepara in modo analogo partendo dall'anidride tetraidroftalica. E' anch'essa di aspetto e di proprietà simili al composto precedente. Bolle a 192-193° sotto 14 mm.

trov. %: C 78,27 ; H 6,61.
per $C_{14}H_{14}O_2$ calc. : 78,50 ; 6,54.

Il composto per scissione alcalina, nelle condizioni indicate in precedenti pubblicazioni, fornisce acido benzoico e acido Δ_1-tetraidro-benzoico; ciò che è in accordo con la struttura assegnata.

PREPARAZIONE DELLA FENIL-Δ_6-TETRAIDROFTALIDE PASSANDO PER L'ACIDO O.BENZOIL-TETRAIDROBENZOICO.

Acido o-benzoil-tetraidrobenzoico $C_6H_8\begin{cases} CO-C_6H_5 \\ COOH \end{cases}$

Gr. 20 di anidride Δ_2-tetraidroftalica sono sciolti a caldo in 100 cc. di benzolo distillato su sodio. Si lascia un poco raffreddare e poi si aggiungono 30 gr. di cloruro d'alluminio polverizzato. L'aggiunta deve farsi poco alla volta in modo che l'operazione duri circa 10'. Si ha vivace reazione che si attenua entro un quarto d'ora. Si scalda poi a b. m. fino a cessato sviluppo di acido cloridrico, si fa raffreddare e si versa cautamente in acqua (circa 80 cc.), aggiungendo poi 20 cc. di acido cloridrico e distillando in corrente di vapore per allontanare il benzolo. Il residuo vischioso viene lavato e quindi sciolto in 80 cc, di carbonato sodico al 10 %. Tale soluzione viene filtrata e lasciata cadere in un eccesso di acido cloridrico diluito contenente qualche pezzetto di ghiaccio. Si separa così l'acido o.benzoiltetraidrobenzoico sotto forma di una massa solida bianca che col ritorno alla temperatura ordinaria diventa pastosa. Per l'analisi ha servito il sale d'argento:

trov. %: Ag 31,89.
per $C_{14}H_{13}O_3$ Ag calc. : 32,03.

RIDUZIONE DELL'ACIDO O.BENZOIL-TETRAIDROBENZOICO CON ZINCO E ACIDO ACETICO.

Gr. 10 di acido o.benzoiltetraidrobenzoico sono sciolti in 80 gr. di acido acetico e 20 gr. di acqua. Si aggiungono 20 gr. di ritagli di zinco e si scalda all'ebullizione per 3 ore. Dopo raffreddamento si diluisce con molta acqua e si estrae con etere. L'estratto etereo viene dibattuto con carbonato sodico diluito, lavato con acqua ed essiccato. Per evaporazione dell'etere e distillazione frazionata del residuo si ottiene un prodotto che si identifica con la fenil-Δ_6-tetraidroftalide.

Napoli. — Istituto di Chimica Organica della R. Università.

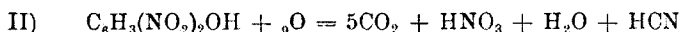
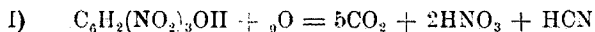
DIRETTORE: **Prof. Domenico Marotta**

Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia„ - Corso Umberto I, 20 (Telefono 96-39).

RICCA B. — Sulla formazione di acido cianidrico per azione dei persolfati sopra i nitroderivati aromatici. - Nota I.

Nel 1909 Seyewetz e Poizat ([1]) hanno per la prima volta mostrato che facendo bollire alcuni nitroderivati aromatici con persolfato ammonico, in soluzione acquosa ed in mezzo acido, si forma acido cianidrico. Questi AA. hanno eseguito i loro saggi, particolarmente sopra l'acido picrico ed il 2-4-dinitrofenolo, rappresentando le due reazioni con le seguenti equazioni:

$$\text{I)}\quad C_6H_2(NO_2)_3OH + {}_9O = 5CO_2 + 2HNO_3 + HCN$$

$$\text{II)}\quad C_6H_3(NO_2)_2OH + {}_9O = 5CO_2 + HNO_3 + H_2O + HCN$$

Essi hanno ammesso che di tutti gli atomi di azoto contenuti rispettivamente nelle molecole dei nitroderivati da loro presi in esame, solamente uno formi acido cianidrico, e precisamente quello che trovasi in posizione para od orto rispetto all'ossidrile.

Seyewetz e Poizat fanno rilevare che la formazione di acido cianidrico risulta sempre inferiore al calcolato per una molecola di HCN, ed attribuiscono tale perdita alla idrolisi che detto acido subirebbe per opera dell'acido solforico ([2]).

Io ho ripetute le esperienze di questi AA. e le ho estese a molti altri nitroderivati, principalmente nitrofenoli e nitroacidi, allo scopo di poter stabilire se in realtà la formazione di acido cianidrico possa considerarsi, anche approssimativamente, quantitativa, in accordo con le equazioni sopra riportate.

Ecco in breve riassunto i risultati da me ottenuti.

Ho incominciato anzitutto con lo stabilire qualitativamente la natura dei prodotti azotati che si formano nella reazione fra persolfati e nitroderivati. A tal uopo era indispensabile abbandonare il persolfato ammonico. Infatti ho sempre impiegato un persolfato potassico della

([1]) Compt. Rend., 148, 1110 (1909). ([2]) È noto però che l'acido solforico dil. non idrolizza affatto l'acido cianidrico, tanto che questo può essere dosato quantitativamente distillandolo in presenza di acido solforico. Vedi *I. Bellucci* e *B. Ricca*, Atti I Congr. Naz. Chim. pura, 476 (1923).

Casa Merck (anteguerra) che risultò esente di ammonio ed avente il titolo del 98.5 %.

Come ho potuto constatare durante tutto il corso delle esperienze, il persolfato potassico si comporta in maniera del tutto analoga al persolfato ammonico.

Il dispositivo sperimentale, molto semplice, constava di un palloncino di vetro, da 250-300 cc. munito di tappo a due fori attraverso i quali passavano: un tubo di vetro, pescante fino al fondo e all'altra estremità aperto all'aria; ed un tubo di sviluppo collegato con due bottiglie di lavaggio, a loro volta connesse ad una pompa aspirante.

Nel palloncino si introducevano al principio gr. 0,2-0,3 di nitroderivato (es.: acido picrico); gr. 5 di persolfato potassico, ossia circa il doppio della quantità occorrente per la completa ossidazione; cc. 50 di acqua. Nelle bottiglie di lavaggio si poneva una soluzione di idrato sodico al 2 %. Si scaldava il palloncino su b. m. bollente o su rete di amianto con leggera fiammella, e si aspirava una debole corrente d'aria. Alla fine, quando nel palloncino non si notava più il colore giallastro del nitroderivato, cioè dopo circa mezz'ora di riscaldamento, fu sempre riscontrata la presenza dell'eccesso di persolfato e furono inoltre riconosciuti i seguenti composti azotati:

1) nel liquido rimasto nel palloncino:

a) acido nitrico, in rilevanti quantità;

b) ammoniaca, in quantità generalmente piccole, talora rilevabili solo col Nessler.

2) nel liquido alcalino delle bottiglie di lavaggio:

a) acido cianidrico, in piccole quantità (talora assente);

b) acido nitroso, in tracce rivelabili col reattivo di Griess, e tali da non tenerne considerazione nei successivi dosaggi quantitativi.

Non tutti i nitroderivati si lasciano facilmente disgregare a caldo con persolfato, come l'acido picrico, il 2-4 dinitrofenolo e gli acidi nitrobenzoici; alcuni, come ad esempio il para ed orto nitrofenolo, il nitrobenzolo e molti altri, resistono tenacemente all'azione del persolfato, formando talora sostanze solide, gialle o brune. Solo facendo gocciolare lentamente una soluzione diluita e leggermente alcalina di tali nitroderivati, su persolfato bollente, si riesce a disgregarli completamente.

Prima di intraprendere il dosaggio quantitativo dell'acido cianidrico, ammoniaca ed acido nitrico, ho dovuto ricercare le condizioni più convenienti per la reazione e dopo numerose esperienze, nelle quali facevo variare l'acidità, la concentrazione del persolfato e del nitroderivato ed il riscaldamento, ho dovuto concludere che le migliori condi-

zioni, per ottenere acido cianidrico, sono all'incirca quelle sopra indicate per il saggio qualitativo; cioè, conc. della soluzione di persolfato, circa 10 %; conc. del nitroderivato, circa 0,5 %; acidità, quella sola del persolfato; riscaldamento su b. m. bollente. Conviene notare però che anche le più piccole variazioni nelle condizioni sperimentali, specie della temperatura di riscaldamento, influiscono sulla quantità di acido cianidrico che si forma, tanto che operando in condizioni apparentemente identiche si sono talvolta ottenuti risultati notevolmente diversi.

In queste condizioni ho eseguite tutte le mie esperienze, tranne che qualche volta ho ritenuto opportuno far gocciolare la soluzione neutra o leggermente alcalina del nitroderivato sopra quella del persolfato bollente, per impedire, come è accennato precedentemente, la formazione di sostanze resistenti all'azione del persolfato [3].

Il dispositivo per il dosaggio quantitativo dell'acido cianidrico, acido nitrico ed ammoniaca, rimase quello già indicato precedentemente.

Dosaggio dell'acido cianidrico [4]. — Il dosaggio dell'acido cianidrico venne sempre effettuato nel liquido alcalino delle bottiglie di lavaggio, col metodo Liebig modificato da Denigés, cioè aggiungendo alla soluzione qualche goccia di una soluzione di ioduro di potassio ed ammoniaca ed impiegando una soluzione di nitrato di argento 0,01 N.

Ecco i risultati ottenuti sperimentando su alcuni fra i più importanti nitroderivati (puri Kalhbaum) dei quali è stato controllato il punto di fusione.

	Acido cianidrico %			
	Trovato			Calcolato secondo Seyewetz
	I	II	III	—
Ortonitrofenolo	3,00	2,58	4,31	21,94
Paranitrofenolo	3,04	4,05	3,04	21,94
Dinitrofenolo (2-6) . .	6,83	7,88	5,32	14,67

(3) In questi casi si curava che la reazione del liquido nel palloncino, alla fine dell'esperienza, fosse ancora acida. (4) L'acido cianidrico, come è risultato da numerose prove in bianco da me eseguite, viene solo in piccola parte alterato da una soluzione acida bollente di persolfato.

Acido picrico	5,74	6,72	5,83	11,79
Ac. ortonitrobenzoico . .	3,34	3,40	4,35	16,17
» paranitrobenzoico .	4.48	1,91	3,95	16,17
» metanitrobenzoico .	1,38	1,48	1,40	16,17
» dinitrobenzoico (3-5)	5,25	3,13		12,74
» trinitrobenzoico . .	3,52	3,76	2,71	10,52
Nitrobenzolo	0,00	0,00		21,95
Dinitrobenzolo (1-3) . .	5,67	3,69		16,07
Trinitrobenzolo (1-3-5) .	5,21	6,86		12,67
Paranitrotoluolo . . .	0,00	0,00		19,71
Dinitrotoluolo (2-4) . .	3,40	2,46		14,52
Dinitrotoluolo (2-6) . .	3,10	3,16		14,52
Trinitrotoluolo	4,09	5,36		11,64

I risultati esposti mostrano principalmente che la quantità di acido cianidrico, formatosi in tutte le esperienze, è di molto inferiore al calcolato per una molecola di HCN, e tale da non potersi neppure ammettere che la reazione principale sia quella indicata nelle equazioni su riportate. È notevole il fatto che il nitrobenzolo ed il paranitrotoluolo non formano affatto acido cianidrico.

Molti altri nitroderivati furono sottoposti all'azione del persolfato potassico, ma solo alcuni hanno formato acido cianidrico e sempre in piccola quantità.

Dosaggio dell'ammoniaca e dell'acido nitrico. — Il dosaggio della ammoniaca e dell'acido nitrico veniva eseguito sul liquido acido rimasto nel palloncino, dopo il trattamento del nitroderivato con persolfato potassico. Si aggiungeva, a freddo, del solfito sodico in quantità tali da ridurre l'eccesso di persolfato e subito si alcalinizzava e si distillava l'ammoniaca su acido solforico 0,1 N ([5]). Al residuo di questa distillazione si aggiungeva della lega Dewarda e così l'acido nitrico veniva ridotto ad ammoniaca e quest'ultima distillata ancora su altra porzione di acido solforico 0,1 N.

Ecco alcuni risultati ottenuti:

	NH_3 %		HNO_3 %	
	Trov.	Calc.	Trov.	Calc.
Acido picrico	3,38	—	57,67	54,88
» »	3,41	—	58,46	54,88
» ortonitrobenzoico	0,48	—	26,22	—
» paranitrobenzoico	0.72	—	26,17	—
Metadinitrobenzolo . .	0,90	—	65,18	37,47
Ac. trinitrobenzoico . .	0,16	—	65,50	49,03

([5]) Numerosi saggi in bianco hanno mostrato che in tali condizioni il solfito sodico mentre rende possibile la distillazione quantitativa dell'ammoniaca non riduce i nitrati esistenti in soluzione.

Dai risultati qui riportati si vede chiaramente che sempre si formano nella reazione fra nitroderivati e persolfati quantità piccole di ammoniaca, mentre l'acido nitrico si forma in quantità rilevanti (sempre molto maggiore a quella prevista secondo le vedute di Seyewetz e Poizat). Ed è rimarchevole che anche quando nella molecola vi è un solo atomo di azoto, come nel caso degli acidi para ed orto-nitrobenzoici, atomo di azoto che dovrebbe trasformarsi integralmente in acido cianidrico, per la maggior parte (circa i $^7/_{10}$) esso si trasforma in acido nitrico.

Per meglio chiarire l'andamento della reazione da me studiata riporto le percentuali di azoto trovato per i singoli nitroderivati, come HCN, NH_3, HNO_3. Al disotto delle formule sono riportate rispettivamente le percentuali trovate, espresse in azoto:

	Azoto trovato °/₀ come:			Azoto totale °/₀:	
	HCN	NH_3	HNO_3	trov.	calc.
Acido picrico	2,97	2,78	12,82	18,57	18,33
» »	3,02	2,94	13,00	18,96	18,33
» **ortonitrobenzoico**	1,73	0,39	5,83	7,95	8,34
» **paranitrobenzoico**	2,32	0,59	5,82	8,73	8,34
Metadinitrobenzolo . .	1,88	0,75	14,49	17,12	16,66
Ac trinitrobenzoico . .	1,83	0,13	14,56	16,52	16,35

Riepilogando: nella reazione fra persolfato e nitroderivati la maggior parte dell'azoto si elimina sotto forma di acido nitrico (non meno dei $^7/_{10}$) qualunque sia il numero dei gruppi nitro; solo in piccola quantità si formano acido cianidrico ed ammoniaca.

L'acido cianidrico molte volte non si forma.

Da questi risultati, credo si possa concludere che le equazioni di Seyewetz e Poizat non rappresentano in generale, l'andamento della reazione fra nitroderivati e persolfati, e che l'acido cianidrico che si origina in tale reazione debba considerarsi come prodotto accidentale della ossidazione persolfatica. Inoltre la quantità di questo acido è ben lungi dall'essere in rapporto stechiometrico con il numero dei gruppi nitro preesistenti nella molecola del nitroderivato.

Messina. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

RICCA B. — Sulla formazione di acido cianidrico per azione dei persolfati sui nitroderivati aromatici. - Nota II.

Nella nota precedente ho mostrato che nella reazione fra persolfati e nitroderivati, l'acido cianidrico che vi prende qualche volta origine, non corrisponde ai rapporti quantitativi ammessi da Seyewetz e Poizat ([1]).

Questi AA. hanno creduto di potere interpretare tale formazione. come è mostrato dagli schemi seguenti:

OH; NO_2; NO_2; NO_2 — I ⟶ O; NO_2; NO_2; NO_2H — II ⟶ O; NO_2; NO_2; OH; NOH — III ⟶

HNO_3 HNO_2 $HOOC\diagup CO \diagdown COOH$ ⟶ $2HNO_3 + 3CO_2 + H_2O$

⟶ $HOOC\diagdown C(\ddot{N}OH) \diagup COOH$ ⟶ $2CO_2 + H_2O + HCN$

ovvero:

OH; NO_2; NO_2; NO_2 — I ⟶ O; NO_2; NO_2H; NO_2 — II ⟶ O; NO_2; NOH; OH; NO_2 — III ⟶

HNO_3 $HOOC\diagup CO \diagdown C{:}NOH$ | $COOH$ ⟶ $HNO_3 + 3CO_2 + H_2O + HCN$

⟶ $HOOC\diagdown COOH$ HNO_3 ⟶ $HNO_3 + 2CO_2 + H_2O$

([1]) Compt. Rend., 148, 1110 (1909).

Essi hanno ammesso che i nitroderivati reagiscano nella loro forma isonitrica (II) e che sotto l'azione dei persolfati un ossigeno del gruppo NO_2H migri al carbonio vicino (III); infine il nitrosoderivato, sempre sotto l'azione del persolfato, si demolirebbe con la rottura dell'anello nel luogo dei doppi legami e formazione di acido nitrosomalonico o di acido nitrosoossalacetico che nel mezzo acido bollente si decomporrebbero a loro volta con formazione di acido cianidrico.

L'avere ammesso, che il nitroderivato reagisca nella sua forma isonitrica (II) ha indotto Seyewetz e Poizat a ritenere come indispensabile, per ottenere acido cianidrico, la condizione che la posizione orto o para rispetto al gruppo nitro sia libera od occupata da ossidrile.

Io non ho avuto a disposizione un nitroderivato che avesse queste due posizioni occupate da radicali diversi, per poter controllare questa asserzione, ma ho potuto invece constatare che molti nitroderivati aventi libere queste due posizioni non hanno fornito affatto acido cianidrico, come ad esempio non lo dà il nitrobenzolo [2].

Il passaggio da II a III appare azzardato quando si pensa che esso debba realizzarsi in soluzione acquosa ed in presenza di persolfato. Graebe [3] ha osservato la trasformazione di alcune nitronaftaline in nitrosonaftoli, ma quando si aggiunga dell'ac. solforico fumante al 20 % di SO_3; anche Ciamician ha osservato che l'aldeide ortonitrobenzoica sciolta in benzolo si trasforma in ac. ortonitrosobenzoico, per semplice esposizione alla luce ed analoghe osservazioni furono fatte da Freiländer [4]; infine anche Meisenheimer [5] ottenne nitrosonaftolo trattando la nitronaftalina con potassa alcoolica. Ma questa migrazione di un atomo di ossigeno, avviene sempre in condizioni molto diverse da quelle in cui si esperimenta nel nostro caso.

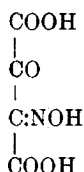
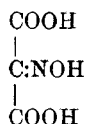
Pur ammettendo che una tale trasformazione sia possibile in soluzione acquosa ed in presenza di persolfati, è ovvio che i nitrosoderivati dovrebbero fornire acido cianidrico in quantità più vicine al calcolato di quanto non avvenga per i corrispondenti nitroderivati.

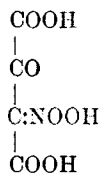
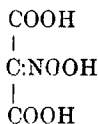
Orbene io ho sottoposto al trattamento con persolfato il paranitrosofenolo [6], ma esso non ha fornito affatto acido cianidrico; mentre il paranitrofenolo nelle identiche condizioni ne dava più del 3 %.

Anche un nitroso-naftolo sottoposto allo stesso trattamento non ha dato acido cianidrico.

[2] Vedi mia Nota precedente. [3] Monatsh., 23, 543 (1902). [4] Ann., 335, 139 (1904). [5] Ber., 4164 (1903). [6] Preparato secondo le indicazioni del Weyl (edizione francese) 4, 1173 (1920).

Seguendo sempre il criterio di Seyewetz e Poizat ossia ammettendo il nitroderivato che reagisca nella forma isonitrica e che l'anello benzenico si rompa nel luogo dei doppi legami, si può ammettere od escludere la formazione intermedia di nitroso-composti, arrivando nel primo caso ai su accennati acidi nitrosomalonico e nitroso ossalacetico:

```
COOH          COOH
|             |
C:NOH         CO
|             |
COOH          C:NOH
              |
              COOH
```

e nel secondo caso agli acidi nitromalonico e nitroossalacetico:

```
COOH          COOH
|             |
C:NOOH        CO
|             |
COOH          C:NOOH
              |
              COOH
```

Io ho preparati gli eteri di questi quattro acidi, e precisamente il sale di potassio dell'etere nitromalonico secondo A. Wahl (7); il sale di sodio dell'etere nitrosomalonico secondo A. Wahl (8).

Per gli eteri nitroso e nitro ossalacetici non avendo trovato alcuna indicazione particolare, ho seguito per il primo lo stesso procedimento impiegato per la preparazione dell'etere nitrosomalonico, partendo dall'etere ossalacetico, e per ottenere il secondo, ho nitrato lo stesso etere ossalacetico con nitrato di etile in presenza di alcoolato sodico (9).

Gli eteri nitromalonico e nitroossalacetico vennero fatti bollire in esperienze successive con acqua, con acido solforico dil. e con persolfato potassico; in nessun caso però si potè osservare la benchè minima formazione di acido cianidrico.

Gli eteri nitrosomalonico e nitrosoossalacetico, per semplice ebollizione con acqua si decompongono in acido cianidrico ed anidride carbonica; e lo stesso avviene quando si facciano bollire con acido sol-

(7) Bull. Soc. Chem., 25, 1925 (1901). (8) Bull. Soc. Chim., 29, 961 (1903).
(9) Tanto l'etere nitroso quanto l'etere nitroossalacetico vennero identificati mediante una determinazione di azoto.

forico dil. Facendoli però bollire con persolfato potassico al 6-10 %, la quantità di acido cianidrico diminuisce sensibilmente; e facendo infine gocciolare le loro soluzioni acquose sopra soluzioni bollenti di persolfato al 10 % non si formano che tracce di acido cianidrico.

Riporto i risultati ottenuti sperimentando sopra l'etere nitrosomalonico; facendo cioè bollire cc. 25 di una solnzione circa all' 1 % di sale sodico dell'etere nitrosomalonico:

I) con cc. 50 di soluzione all' 1 % di acido solforico;

II) con cc. 50 di soluzione al 10 % di persolfato potassico;

ovvero:

III) facendoli gocciolare su cc. 50 di soluzione al 10 % di persolfato bollente.

I numeri esprimono in grammi la quantità di acido cianidrico trovato.

I. 0,0864; 0,0895 II. 0,0280; 0,0293

Questi risultati mostrano con evidenza che il persolfato ossida l'etere nitrosomalonico prima che esso si possa decomporre per formare acido cianidrico; e difatti questo acido non si forma affatto, quando la soluzione dell'etere nitrosomalonico gocciola sul persolfato bollente.

Ora quando si pensa che facendo gocciolare le soluzioni di molti nitroderivati sulla soluzione bollente di persolfato, si forma ancora e vantaggiosamente acido cianidrico, si è condotti a pensare che quest'ultimo prenda origine senza l'intermediario dell'acido nitrosomalonico.

Inoltre facendo bollire l'etere nitrosoossalacetico con persolfato si osserva una continua variazione di colori dal violetto all'aranciato al giallo, mentre nulla di ciò avviene facendo bollire i nitroderivati con persolfato; ciò che conduce ad escludere, con maggior ragione, anche l'acido nitrosoossalacetico quale prodotto intermedio.

Dai risultati esposti nella mia Nota precedente e da questi qui riportati può dedursi che le interpretazioni date da Seyewetz e Poizat sulla formazione di acido cianidrico per azione dei persolfati sui nitroderivati aromatici, non concordano coi fatti sperimentali.

Messina. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

GHIGI Renzo. — Sulla triboluminescenza.

I diversi criteri tassonomici della luminescenza ([1]) non possono essere considerati come rigorosamente sistematici: è oltremodo probabile che la causa fondamentale sia identica nella maggior parte dei casi. Ciò nonostante il Wiedemann, nel 1901, ha distinto quattordici classi di luminescenza diversa e per le manifestazioni dell'energia raggiante e per le cause provocatrici; il nome delle quali accenna già alla proprietà caratteristica dei componenti le classi. Tra questi c'è la triboluminescenza, *cioè l'attitudine che hanno certe sostanze a rilucere, alla temperatura ordinaria, per eccitazioni meccaniche.*

I primi scienziati ad occuparsi di questo fenomeno, furono l'Andreocci e il Brugnatelli nel 1899, poi, negli anni successivi, e in diversa guisa, lo Tschugaeff, l'Armstrong, il Millosevich, lo Tschugajew, il Guinchant, il Webster, il Lindener, il Werneadski, l'Ostromysslenski, lo Andrews, ecc. e, sopratutto, il Gernez, il Trautz, il Van Eck, il Karl ([2]).

Nulla di assolutamente rigoroso si può contare su tale argomento, considerato dal lato chimico, se non per le coincidenze ed analogie con studi affini.

Si vaga ancora nel campo delle ipotesi soggettive; le esperienze talvolta mancano e spesso sono discordi; talvolta gli autori non coincidono e si contraddicono e si correggono; spesso si palesano *cum grano salis* e si limitano a narrare minutamente le loro esperienze, tanto che il Gernez invoca come indispensabile incremento nei suoi studi di tal genere « un istrumento più sensibile dell'occhio umano ». Limitate sono perciò le illazioni dirette.

Tschugaeff ([3]) credeva la triboluminescenza tipica di alcune sostanze aromatiche organiche, Gernez ([4]) la scorse anche nella Chimica inorganica, Karl ([5]) anche nei minerali, poi gli esempi si moltiplicarono e ora ho potuto dedurre una percentuale media abbastanza generale, ma oscillante ed approssimativa, basata solo sulle esperienze fatte finora:

([1]) *Chwolson,* Trattato di Fisica. ([2]) Accademia dei Lincei; Questa Gazzetta: Opuscolo del Trautz Central Blatt. ([3]) *Tschugaeff,* C. B., II, 257 (1901). ([4]) *Gernez,* Van As_2O_3, C. B., I, 1583 (1905); *Guinschant,* C. B., I, 1583 (1905); *Gernez,* Metallischer Werbb. C. B., II, 16 (1905). ([5]) *Karl,* C. B., I, 1723 (1907).

Sostanze inorganiche	10 %
» organiche alifatiche .	27 »
» » aromatiche	36 »
Alcaloidi	70 »
Minerali	—

Di questi ultimi non sono state abbozzate cifre, ma Karl chiama tale fenomeno « proprietà assai generali dei minerali ». A proposito dei quali il Lindener [6] tra gli autori è, senz'altro, il più attendibile per le numerose prove e riprove, (più di 110 minerali) e il più categorico per le asserzioni. Il frutto del suo lavoro dà un gran contributo, è un passo saldo e risoluto su questo studio. Lo accenno in parte letteralmente:

« La triboluminescenza è un fenomeno generale e si manifesta pure permanentemente fra i cristalli naturali e nei minerali appartenenti alle più diverse costituzioni chimiche. I minerali triboluminescenti sono duri e mostrano una scindibilità più o meno completa, ma fra la durezza e la triboluminescenza non esiste nessuna diretta relazione. Il mezzo ambiente (vuoto, aria, acqua, olio, ecc.) non esercita influenza alcuna.

« La triboluminescenza sembra sia strettamente legata con la forma cristallina perchè appare in quei cristalli che non presentano centro di simmetria. In una serie di composti isomorfi si osservano vibrazioni luminose i tutti i membri di essi. Tutti i minerali triboluminescenti non conducono la corrente elettrica ».

Tutto questo che il Lindener riferisce solo ai minerali può acquistare la massima generalità e rappresenta quindi un accenno di compendio, una breve sintesi della maggior parte degli studi eseguiti da altri. Guida delle indagini delle fondamentali cognizioni:

1) Essenza e natura della triboluminescenza;

2) Sua proprietà strettamente costitutiva;

3) Causa, condizioni e mezzi necessari e favorevoli.

Le proprietà fisiche e generali della luminescenza, — la trasformazione dell'energia raggiante in energia luminosa —, si riferiscono ad ogni sua diramazione; però sembra esista un valore reciproco per la triboluminescenza, perchè questa è direttamente proporzionale a quella, non solo, ma ci si può spingere fino ad ammettere la luminescenza come una triboluminescenza temporanea o duratura che sarebbe

(6) *Lindener*, C. B., II, 1736 (1910).

generata nella prima fase del fenomeno, da movimenti meccanici delle soluzioni stesse, cioè dall'urtarsi e dal cadere l'un sull'altro dei cristalli che vanno crescendo e dal rompersi dei margini dei cristalli. Ciò è avvalorato dal rapporto empiricamente trovato fra la grande frequenza delle scintille e la massima rapidità di accrescimento dei cristalli, e, inoltre, dal carattere in qualche modo occasionale del fenomeno: si allude alla cristalloluminescenza, la principale delle tre branche della luminescenza — cristalloluminescenza, crioluminescenza, lioluminescenza —. Se così, secondo Trautz [7] (specialmente in studi inorganici) si allargano i confini e si aumenta l'importanza del fenomeno, non si esprime punto la sua indole, la sua natura fisica, nè, purtroppo, le sue ipotesi ci sostengono molto. Si propende nel chiamarlo *un fenomeno intimamente elettrico:* sarebbe cioè *la produzione di scintille elettriche provocate da tensioni piezoelettriche* [8], infatti i minerali (Lindener) [9] e meglio i buoni conduttori del calore e dell'elettricità (Trautz) non sono mai triboluminescenti; *ci sarebbe insomma un indiscutibile parallelismo fra la piro e la piezoelettricità* [10].

La proprietà costitutiva della triboluminescenza si esplica nelle trasformazioni isomere.

La saccarina [11]:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop SO_2}\right\rangle NH \rightleftarrows C_6H_4\left\langle{COH \atop SO_2}\right\rangle N$$

e la β-bromonitrocanfora:

$$C_8H_{13}Br\left\langle{CH.NO_2 \atop {| \atop CO}}\right. \rightleftarrows C_8H_{13}Br\left\langle{C{=}NO_2H \atop {| \atop CO}}\right.$$

esistono in due forme isodinamiche in equilibrio. Ora cristallizzando accanto alla saccarina la forma stabile si includono tuttavia quantità

(7) *Trautz*, Krystallo Kryo lyoluminescenz, C. B., II, 1120 (1910); Opuscolo sulla luminescenza. (8) *Trautz*, C. B., II. 101007, (1905); II, 1007 (1905); *Webster*, C. B., II, 1572 (1905). (9) *Lindener*, C. B., II, 1736 (1910). (10) *Werneadski*, Der Krystalle, C. B., II, 1736 (1910); *Trautz*, Krystallo Kryo lyoluminescenz, C. B., II, 1120 (1910). (11) Armstrong und Lovry, C. B., II, 1159 (1903); *Milloscvich*, Organiserer Substanzen, C. B., I, 941 (1904); R. Acc. Lincei, 13, I, 18; *Tschugajen*, C. B. I 422 (1905).

sebbene minime e variabili di altre forme per la trasformazione delle quali l'energia messa in libertà si palesa in luminescenza. I derivati canforici non aventi forme isodinamiche, non tribolucono nemmeno. In processi di dissociazione, il metilformilfenilacetato ([12]) è triboluminescente e, anche scindendosi in etere di petrolio, dà lampi luminosi o in altre azioni reversibili, richiede, quantunque dubbia, la presenza ([13]) di certi gruppi — OH, COOH, e derivati dell'azoto secondario e terziario (sommamente tribolucono il nitrato di uranio, il valerianato di chinina, il salicilato di cocaina, il cloridrato di cocaina, il cloridrato di anilina, ecc.) — ma sopratutto interessa la cristallografia perchè i corpi amorfi e conseguentemente le polveri dei cristalli ([14]), eccetto rari casi come per il salofene, sono incapaci di vibrazioni luminose. Queste dunque sono logicamente una funzione della forma dei cristalli e della loro superficie ([15]): devono sorgere quindi relazioni, alcune note, altre non ancora sufficientemente stabilite, tra la forza della triboluminescenza, sebbene temporanea, e la natura delle sostanze, il sistema cristallino, il modo di accrescimento dei cristalli, l'integrità del cristallo ed altri fattori per ora ignoti o non presi in esame (Trautz). Segnatamente per le isomerie ottiche, asimmetria dell'atomo o degli atomi di carbonio, l'Andreocci ([17]), nella serie dei derivati della santonina, ricchissima di stereoisomeri, è riuscito in più casi a distinguere solo con la semplice tribuluminescenza, perchè uguali o simili erano tutti gli altri caratteri fisici appariscenti, gli antipodi ottici dai racemi e dagli altri isomeri appartenenti ad altre coppie di antipodi. Conchiude senza eccezione che:

« 1) Negli antipodi ottici la triboluminescenza è perfettamente uguale e della stessa intensità;

« 2) I cristalli del racemo non sono triboluminescenti anche se derivano da forme tali, e quando sussiste la triboluminescenza in un conglomerato, essa scompare alla temperatura di trasformazione nel racemato;

« 3) Gli isomeri ottici attivi e non antipodi non si comportano ugualmente;

« 4) Le forme doppie attive risultanti da due componenti non antipodi possono mostrarsi triboluminescenti ».

([12]) Armstrong nnd Lovry, C. B., II, 1159 (1903); *Millosevich*, Organiserer Subestanzen, C. B., I, 941 (1904); R. Acc. Lincei, 13, I, 18; *Tschugajen*, C. B., I, 422 (1905) ([13]) *Tschugaeff*, C. B., II, 257 (1901). ([14]) *Trautz*, C. B., II, 1959 (1909). ([15]) *Trautz*, C. B., II, 1959 (1909). ([16]) *Trautz*, II C. B., 1959 (1909). ([17]) *Andreocci*, B. C., II, 510 (1899); *Andreocci* e *Brugnatelli*, questa Gazzetta, 29, I, 516 (1900); *Gernez*, Der Racemie, C. B., II, 644 (1908).

E il Lindener ([18]), il Trautz ([19]), l'Ostromysslenskì ([20]) conchiudono che:

« L'assenza di un centro di simmetria nel cristallo agevola la triboluminescenza ».

Il Werneadski ([21]) esaminò più a fondo solo cristalli asimmetrici e confermo l'asserto precedente ampliandolo.

Si avvide che è pure principalmente favorevole il carattere polare dei vettori della superficie cristallina. Questa dipendenza dei fenomeni della triboluminescenza dalla polarità dei vettori superficiali dei cristalli fa nascere la congettura che questi fenomenti siano analoghi ai fenomeni delle scariche elettriche fra parti cristalline oppostamente elettrizzate: *ecco l'argomento più valido sulla natura elettrica della triboluminescenza.*

Analoga intuizione geniale non si può formulare nella investigazione delle eventuali cause in casi tanto numerosi e disparati perchè non è sempre necessaria la presenza di assi polari.

Mancando l'appoggio di rapporti precisi nelle varie manifestazioni si architetta l'impulso luminoso su dati esclusivamente empirici.

L'attrito ([22]) è indispensabile in qualunque modo si ottenga, anche se spontaneo (cristalloluminescenza) perchè ha funzione demolitrice, cioè la energia accumulata nell'orientamento delle particelle cristalline, si manifesta in scintille di luce di vario colore, che non hanno solo una lieve azione calorifica, quando è distrutto l'edificio cristallino ([23]). A volte è sufficiente solo il *decorso di una modificazione in un'altra* ([24]) come il lento passaggio dallo stato amorfo, vetroso e molle a quello cristallino (derivati triboluminescenti della santonina); e la *differenza* ([25]) *esistente tra l'interno e l'esterno del cristallo,* poichè le faville si inoltrano sempre dalla periferia al centro di simmetria; e *la non omogeneità ottica* ([26]).

Invece la *triboluminescenza transitoria o temporanea* ([27]), quasi sempre più intensa della permanente, ma degradante col tempo fino alla sparizione, pare sia connessa coi mutamenti superficiali dei cristalli,

([18]) *Lindener,* C. B., II, 1736 (1910). ([19]) *Trautz,* C. B., II, 1007 (1905); *Webster,* C. B., II, 1572 (1905). ([20]) *Ostromysslenski,* C. B., II, 1525 (1910). ([21]) *Werneadski,* Der Krystalle, C. B., II, 17.36 (1910). ([22]) *Trautz,* Krystallo Kryo lyoluminescenz, C. B., II, 1120 (1910). ([23]) *Andrews,* C. B., I, 1105 (1911); *Trautz,* Opuscolo sulla luminescenza. ([24]) *Trautz,* C. B. 1959 (1809); *Trautz,* Opuscolo sulla luminescenza. ([25]) *Trautz,* C. B., II 1959 (1809); *Trautz,* Opuscolo sulla luminiscenza. ([26]) *Trautz,* C. B., II, 1959 (1909). ([27]) *Trautz,* Krystallo Kryo lyoluminescenz, C. B., II, 1120 (1910); *Trautz,* Opuscolo sulla luminescenza.

colle irregolarità dei cristalli probabilmente prodotte per azione di effetti termici, di trasformazioni, di sostanze estranee. Anzi il Karl [28], nel 1908, unicamente *sulle sostanze estranee dei cristalli, sulle impurità, posa l'origine della triboluminescenza.*

« Le impurità determinano sempre la triboluminescenza. Quando uno dei componenti di una soluzione solida nella medesima forma cristallina è triboluminescente, tale è anche la soluzione solida.

« Quando un membro di un gruppo di composti chimici atti a dare tra loro soluzioni solide è triboluminescente, tali sono anche tutti gli altri membri di questo gruppo ».

Questo asserto del Karl, il quale usò come corpo fondamentale sali di zinco, e come impurità sali di manganese, richiama gli studi del Wiedemann e Schmidt, sulla fosforescenza vieppiù importante nelle sostanze che sotto le azioni della luce si decompongono parzialmente [29].

Si facilita la decomposizione formando quelle mescolanze che il Van t'Hoff ha chiamato *soluzioni solide;* mescolanze intime di due sali, di cui uno aggiunto in debolissima quantità all'altro, forma col secondo una piccola porzione di un terzo, che, in generale. è meno stabile dei due primi.

* * *

Io ho fatto alcune esperienze per contribuire alla verifica di tale ipotesi.

Ho preso in esame, tra le sostanze triboluminescenti, specialmente organiche [30] sulle quali, per quanto si sa, non furono fatte ancora osservazioni di questo genere, quelle che possono essere portate ad un grado di purificazione presumibilmente perfetto.

I miei risultati di fronte alle affermazioni del Karl, sono in parte negativi, in parte positivi.

Risultati negativi.

Per le seguenti sostanze, dagli autori affermate triboluminescenti [31], uon mi fu possibile osservare tale fenomeno sottoponendole alla percussione, alla confricazione, allo sgretolamento prolungato nelle condizioni più opportune, allo stato cristallino secco e fuso, su capsule di porcellana molto concava, in ambiente perfettamente buio.

(28) *Karl*, C. B., I, 1723 (1907); Von Minerallen, C. B., II, 217 (1908). (29) *Murani*, Trattato di Fisica. (30) *Van Eck*, C. B., II, 343 (1911). (31) *Van Eck* C. B., II, 343 (1911).

Nessuna ha subito un processo di purificazione, poichè la purificazione se talvolta non toglie, certamente non conferisce mai il potere triboluminescente.

Antracene	$C_{14}H_{10}$.	cristallino e fuso	(215°)
Fenantrene	$C_{14}H_{10}$	» » »	(130°)
Crisene	$C_{18}H_{12}$.	» » »	—

Per questi idrocarburi, poichè è noto ([32]) *che non è sempre possibile osservare la triboluminescenza,* si può addurre come ipotetica interpretazione del fenomeno fallito la completa assenza nei campioni di cui potevo disporre, delle impurità necessarie. Cercando nel modo più semplice di provare e convalidare qesta ipotesi ho tentato di rendere impuro in diversa guisa ed in vari limiti il primo idrocarburo e di provocarne le vibraziani luminose. Naturalmente sono ricorso alle sostanze più affini tali che potessero concorrere alla formazione certa di soluzioni solide, e, quello che più importa, che si potessero stimare quasi sempre dresenti nelgli idrocarburi anche purificati, per la loro difficile asportabilità.

I più idonei al caso per l'antracene, mi sono parsi il fenantrene, il crisene, e i rispettivi derivati idrogenati ottenuti tutti da me, col metodo Sabatier e Sanderens. Mantenendo nell'operazione la temperatura costante e uguale al punto di fusione dei singoli prodotti idrogenati, poichè diminuendo la temperatura aumentava il grado di idrogenazione, a 108° ho ottenuto il *diidroantracene,* a 35° il *tetraidroantracene,* a 63° l'*esaidroantracene.* Con ogni derivato e con i due idrocarburi detti, mi sono procurato per fusione, soluzioni solide a diversa concentrazione di cui novero solo quelle che hanno subito un esame più attento:

fenant.-antracene	2 %	crisen.-antracene	2 %
» »	5 »	» »	5 »
» »	8 »	» »	8 »
		» »	10 »
diidro.-antracene	2 »	tetraidorant.-antrac.	2 »
» »	5 »	» »	5 »
» »	8 »	» »	8 »
» »	10 »	» »	10 »

esaidroant.-antracene	5 %
» »	10 »

([32]) *Trautz,* Opuscolo sulla luminescenza.

Ciascuna si è sottratta alla triboluminescenza anche modificando i mezzi opportunamente.

Scoraggiato da questo magro risultato mi è parso inutile proseguire per le altre sostanze sorelle in simili tentativi non solo per le difficoltà tecniche che si opponevano, e, meglio, non solo per il campo troppo vago di indagini qualitative e quantitative nella possibile formazione delle soluzioni solide, ma pure perchè, quand'anche mi fossi intoppato in un caso od in più casi favorevoli, non avrei potuto mai trarre conseguenze palesi, genuine, legittime, ed in base a queste assurgese a regole ed asserire leggi, non foss'altro per la contraddizione della prima esperienza. D'altra parte era specialmente sull'antracene che io avevo fondate le mie speranze. Ho quindi lasciato a sè:

il cremor di tartaro .	$C_4H_5O_6K$	commerciale
» » » » . .		cristallino e puro
il sale di Seignette . .	$C_4H_4O_6NaK$	commerciale
» » » » . .		cristallino e puro
l'acetato sodico . . .	CH_3COONa	cristallino e puro
» » . . .		fuso
il bisolfato di chinina	$C_{20}H_{24}O_2H_2SO_4$	cristallino

ed alcuni sali inorganici di potassio;

il cloruro di potassio	KCl	cristallino
il bromuro di potassio	KBr	cristallino
lo joduro di potassio	KJ	cristallino
il clorato di potassio	$KClO_3$	cristallino
lo jodato di potassio	KJO_3	cristallino

Risultati positivi.

Abbandonata così la serie di esperienze in proposito che mi avevano lusingato, ho pensato di giungere alla stessa meta battendo una via addirittura contraria alla precedente, via più faᴧorevole, più propizia, che mi guidava dirittamente eliminando del tutto il timore di non cogliere a segno. Invece di risalire dal buio alla luce, dai risultati negativi ai positivi, brancolando in intuizioni, sono partito dalle sostanze riscontrate anche da me triboluminescenti più adatte e mi sono indugiato a lungo nel provocare l'assenza delle vibrazioni luminose

attraverso una soverchia e scrupolosa purificazione. *Ciò rappresenta il punto cardine di questo studio sperimentale.*

Ora forse conviene che mi inoltri nell'esposizione anche in dettagli sperimentali che in sè stessi non hanno interesse alcuno, ma che però possono dare maggior risalto alle mie asserzioni e mi possono pure completamente scusare nelle eventuali deficienze.

Mi sono affidato a circa una decina di sostanze, (limiti circoscritti dal tempo e dalla laboriosità di alcune purificazioni) che raggruppo in due categorie per amore di sistema.

A) *A gradi, procedendo nella purificazione, calano di intensità luminosa, alla temperatura ordinaria e a pressione possibilmente costante, fino alla sparizione completa e perfetta :*

l'acetanilide	$C_6H_5NH.COCH_3$
l'acido ftalico	$C_6H_4(COOH)_2$
il solfato di cinconidina .	$C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$
il bromato di sodio . . .	$NaBrO_3$
il bromato di potassio . .	$KBrO_3$

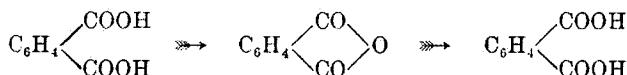
Il più appariscente è l'acetanilide; appena preparata da me, seguendo le indicazioni del Gattermann, ancora intrisa di rosso per eccesso di anilina e ancora acre per acido acetico, produce, battuta leggermente, scintille di luce gialla, le quali si attenuano e si smorzano nelle successive cristallizzazioni procurate per lentissima deposizione dei germi cristallini nell'acqua e seccati in stufa a calore costante.

Si confermano per ciò le osservazioni del Karl. Se la purificazione rigorosa toglie completamente la triboluminescenza, se è indifferente il metodo che si usa, à vero che la purificazione ha l'unico ufficio di allontanare le sostanze estranee che solo possono provocarla. Ma le sostanze estranee nei singoli casi è problema assai arduo riscontrare perchè le purificazioni si riconducono, per opportunità tecniche, alle cristallizzazioni successive, nè le acque madri si prestano sempre alla analisi essendovi sciolte quantità minime ed inavvertibili. Nell'indagine e nell'identificazione delle impurità si ricasca quindi nel caso precedente degli idrocarburi (antracene) bisogna avvicendarsi in tentativi, però con maggiore probabilità di riescita, perchè ci sono noti i punti di partenza o di arrivo del fenomeno; la stessa via si batte due volte purificando e sporcando diversamente, e l'una operazione può illuminare l'altra.

Fra le mie sostanze l'acido ftalico ed il bromato di potassio si prestano meglio delle altre perchè le ricerche sono state coronate dal successo.

1) L'acido ftalico commerciale per intensità di scintillazione segue l'acetanilide.

Primo procedimento di purificazione. — Per lenta sublimazione attraverso carta da filtro, ad una temperatura costante, su di un bagno di sabbia, ho ottenuto l'anidride corrispondente, la quale idratata di nuovo e raffreddata a rilento, restituiva l'acido cristallino:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O \rightarrow C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

Dopo quattro sublimazioni e dopo una decina di cristallizzazioni: assenza assoluta di scintille.

Secondo procedimento opposto. — Anche in questo caso ho ottenuto per fusione alcune soluzioni solide tra l'acido ftalico purificato e l'*acido tetraidroftalico* Δ^2 Δ^4 anch'esso puro, preparato coi soliti metodi. Pure aumentando la concentrazione:

ac. tetraidroftalico	. . . . .	1 %
» »	. . . . .	2 »
» »	. . . . .	3 »
» »	. . . . .	6 »
» »	. . . . .	10 »

persisteva l'oscurità. Invece le soluzioni o miscele solide ottenute con l'*anidride ftalica* anch'essa pura, preparata per sublimazione, ma sempre triboluminescente, già al 3 %:

an. ftalica-ac. ftalico	. . . .	3 %
» » » »	. . . .	4 »
» » » »	. . . .	5 »

ritornavano a produrre scintille crescenti con l'aumento della concentrazione fino a raggiungere su per giù al 5 % l'intensità dell'acido ftalico commerciale sperimentato all'inizio.

Queste attitudini diverse delle soluzioni non fanno meraviglie chè si possono arguire dallo stesso Karl.

« Quando uno dei componenti di una soluzione solida nella medesima forma cristallina è triboluminescente, tale è anche la soluzione solida ».

2) Il bromato di potassio commerciale manifesta debolissime vibrazioni luminose.

Dopo cinque o sei cristallizzazioni, reso triboluminescente, le acque madri analizzate accusavano tracce di cloruro, joduro, clorato, jodato di potassio.

I quattro sali, in esigue proporzioni mescolati col bromato di potassio, svaporando le soluzioni acquose miste; producevano miscugli o soluzioni solide che si comportavano così:

Bromato di potassio–clorato di potassio » » » –jodato di potassio » » » –perbromato di pot.	non dànno neanche un accenno di triboluminescenza
Bromato di potassio-cloruro di potassio	dànno debole triboluminescenza che col tempo sparisce di nuovo; cioè transitoria.
Bromato di potassio–joduro di potassio	dànno debole triboluminescenza permanente.

B) *Mantengono, al contrario, sempre identica intensità luminosa, alla temperatura ordinaria ed a pressione possibilmente costante:*

la saliciliden-β-naftilammina $C_{10}H_7 \cdot NHC(OH)C_6H_4$ [formula di struttura: anello naftalenico–NHC<, OH, C_6H_4]

l'anidride ftalica . . . . . $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$

il saccarosio . . . . . . $C_{12}H_{22}O_{11}$

Delle ultime due sostanze, entrambe abbastanza vivide di luce bianca, la prima dà maggiore affidamento, perchè, come si è detto sopra, può subire una purificazione infinita e diligente. Il saccarosio a stento, senza far uso di centrifughe, sono riuscito a purificarlo un paio

di volte lasciando in riposo a bassa temperatura una soluzione *acquosa concentratissima* per parecchi giorni. Ho tentato pure, ma invano, di precipitarlo dalle soluzioni acquose per mezzo dell'alcool: veniva più amorfo o minutamente cristallizzato, perciò non usufruibile.

La saliciliden-β-naftilammina è così palese e persuasiva che da sola presenta una valida e recisa conferma.

Mentre alcuni miei colleghi studiavano il suo comportamento alla luce, perchè si presta bene per studi di fototropia, ci si accorse casualmente che una semplice confricazione fra due vetri d'orologio, produceva sprazzi di luce bianca, così vivi che per scorgerla era sufficiente andare in un angolo più scuro e far schermo alla luce con la mano.

Il primo a preparare e studiare questa base di Schiff fu l'Emmerich.

Io l'ho ottenuto versando una soluzione alcoolica di β-naftilammina in un piatto da orologio contenente aldeide salicilica. Per evaporazione dell'alcool e per raffreddamento precipita cristallina e di colore giallo che via via si fa più carico, mediante la triturazione, fino al rosso debolmente aranciato. È solubile diversamente in alcool metilico ed etilico, in gasolina, in cloroformio, in tetracloruro di carbonio, nella modificazione rossa. I successivi cristalli nella modificazione gialla li ho depositati nell'alcool.

Questa rimarcabile arilidenammina è dunque fra le sostanze note più decisamente triboluminescenti. E il suo potere di scintillizzazione *permane sempre e uguale.*

* * *

Nonostante gli ottimi risultati della saliciliden-β-naftilammina, dell'anidride ftalica, pure volendo escludere nella cernita lo zucchero di canna, sorge spontanea *l'obbiezione relativa all' insufficienza dei singoli metodi di purificazione*, specialmente se vi è presenza di soluzioni solide.

Tuttavia, per conferma sperimentale abbastanza diligente, inclino piuttosto a credere che la triboluminescenza possa persistere anche in sostanze perfettamente pure.

A parer mio, ripeto, scostandomi dal Karl, mi limito ad affermare che:

« *Esistono sostanze triboluminescenti solo per virtù propria* ».

Al Prof. Maurizio Padoa dell'Università di Parma che mi è stato prodigo di consigli preziosi durante le modeste ma lunghe e laboriose esperienze volgo i sensi della mia devota riconoscenza.

Aggiungo infine che questi lavori sperimentali sulla luminescenza specialmente delle sostanze organiche, purtroppo ancora embrionali, acquistano sempre più maggiore interesse e meritano lo studio più profondo in ispecie oggi che le scienze biologiche si fondano su basi chimico-fisiche, foto-dinamiche e in medicina si afferma la terapia fisica.

Bologna. — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

ROLLA Luigi e FERNANDES Lorenzo. — **"Sul Florenzio". (In risposta a W. A. Noyes).**

In uno degli ultimi numeri della « Science » (**65, 160**) e nel numero del 26 Febbraio della « Nature », è apparso un articolo del Prof. Noyes nel quale si cerca di rivendicare la priorità della scoperta dell'elemento **61** ai chimici americani Professori Harrys Yntema e Hopkins.

Come argomento di tale priorità si ricordano due articoli, l'uno di C. C. Kiess (1) e l'altro di L. F. Yntema (2) usciti rispettivamente negli anni 1922 e 1923.

Il primo di questi autori ha accuratamente studiato gli spettri d'arco del neodimio e samario servendosi di materiali puri fornitigli dal Prof. Hopkins della « Illinois University ». Durante questa ricerca, C. C. Kiess trova numerose linee nella regione visibile, comuni al neodimio e al samario e di origine sconosciuta; egli considera la possibilità che queste linee possano eventualmente appartenere ad un elemento nuovo, e siccome, per la legge di Moseley, fra il neodimio e il samario deve trovarsi un elemento di numero atomico 61, così il Sig. Kiess considera la possibilità che il nuovo elemento sia l'elemento 61.

L. F. Yntema esaminò gli spettri dello stesso materiale, nella regione ultra-violetta, e pure lui trovò cinque linee non ancora classificate. Considerando allora la possibilità che tali linee potessere appartenere eventualmente ad un nuovo elemento di numero atomico 61,

(1) Bureau St., **442** (1922); **446** (1923). (2) J. **Am. Chem. Soc., 46,** 37 (1924).

egli eseguì una ricerca röntgenografica sia cogli spettri di assorbimento della serie K, secondo il metodo di De Broglie, sia cogli spettri di emissione della serie L; in tutti e due i casi egli ebbe un resultato *completamente negativo.*

Il lavoro di Yntema conclude testualmente che:

« X-ray analysis of samples from different sources has so far given no evidence of the presence of this element ».

Su questo lavoro i chimici americani intendono impostare la questione di priorità.

In quanto allo studio degli spettri di emissione nella regione visibile ed ultra violetta, l'aver trovato delle linee comuni al neodimio e al samario e non ancora conosciute, non ci pare una prova sufficiente per poter prognosticare l'esistenza di un nuovo elemento, sia perchè gli spettri di emissione di questi elementi sono estremamente complicati e incerti, sia perchè non è facile avere l'assoluta sicurezza della purezza spettroscopica dei materiali usati. Queste due ragioni hanno fatto sì, che, per molti anni, prima che Moseley stabilisse il numero possibile di elementi, si sia creduto di trovarne dei nuovi per il semplice fatto di aver veduto nuove righe spettrali. Alcuni di questi elementi furono poi realmente trovati, ma, in questo caso, la scoperta non spettò a chi aveva intravisto le anomalie spettrali; altri risultarono invece poi inesistenti.

Anche sopra gli elementi componenti il vecchio didimio si ebbero per molti anni numerose discussioni, dopo che Auer von Welsbach riuscì, nel 1885, a separare il neodimio dal praseodimio; molti sperimentatori si sforzarono a dimostrare le eterogeneità dei nuovi elementi. Nel 1886 Crookes ([3]) afferma che i due didimî sono complessi e così Demarçay ([4]), Becquerel ([5]), G. M. Tomson ([6]), Ksewetter ([7]), Krookes e numerosissimi altri autori, in base allo anomalo comportamento degli spettri di emissione e di assorbimento, ritennero che il didimio dovesse contenere almeno un altro nuovo elemento,

Krüss e Nilson ([8]) arrivano perfino a dire che il neodimio e il praseodimio si compongono di almeno nove elementi.

Nel 1913, la legge di Moseley tolse ogni incertezza a queste ricerche, stabilendo che dovesse in realtà trovarsi ancora uno ed un solo elemento nelle terre didimiche, e che a questo elemento spettasse il numero d'ordine 61. Le asserzioni riguardanti la esistenza di un

([3]) Proceed. Roy. Soc., **40**, 502 (1886). ([4]) Compt. Rend., **102**. 1551 (1886); **105**, 276 (1883). ([5]) Compt. Rend, **104**, 777 (1887); **104**, 1691 (1887). ([6]) Chem. New., **55**, 227 (1887). ([7]) Ber., **21**, 2310 (1888). ([8]) Ber., **20**, 2134 (1887).

nuovo elemento divennero da allora più audaci e non si parlò più di un nuovo elemento, bensì dell'elemento 61.

Il merito di questa maggiore esattezza spetta unicamente a Moseley che ha definito e circoscritto il campo delle ricerche.

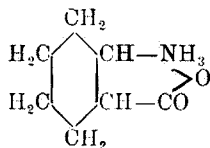
Mentre L. F. Yntema pubblicava l'esito negativo delle sue ricerche in questo campo, noi ottenevamo [9] le prime fotografie degli spettri di assorbimento della serie K contenenti la banda caratteristica dell'elemento 61 e, pochi mesi dopo, raccoglievamo i nostri resultati in due note depositate all'Accademia dei Lincei.

In quanto alla quistione del nome, è bene far notare che « Florenzio » è stato da noi proposto nel Giugno 1924, cioè un anno e 8 mesi prima che fosse pubblicata la prima nota che proponeva « Illinio ».

Firenze. — Istituto di chimica inorg. e chimica fisica della R. Università.

MAZZA F. P. e CRAPETTA C. — Sugli acidi idroantranilici. - Nota preliminare.

Avendo intenzione di eseguire uno studio sulla influenza della posizione dei doppi legami nei nuclei idroaromatici sulla loro elettronegatività, abbiamo tentato di preparare qualche acido idroantranilico. Di questo genere di composti, solo l'esaidroderivato, ossia l'acido aminocicloesan-carbonico, stabile solo sotto la forma betainica.

```
        CH2
       /   \
   H2C      CH—NH3
    |       |     >O
   H2C      CH—CO
       \   /
        CH2
```

era stato preparato da Einhorn e Meyenberg, riducendo l'acido antranilico con sodio ed alcool amilico bollente. Era inoltre noto l'etere Δ_2-tetraidroantranilico, ottenuto da Dieckmann per azione dell'ammoniaca sull'acido β-chetoesametilencarbonico.

[9] Le misure röntgenografiche furono eseguite dalla Signorina Prof.ssa Rita Brunetti.

Abbiamo tentato in un primo tempo di vedere se la trasposizione di Hoffmann-Beckmann, che permette di ottenere tanto comodamente l'acido antranilico dall'acido ftalammico fosse estensibile ai nuclei idroaromatici.

Abbiamo a tal uopo preparata la Δ_2-tetraidroftalimmide, facendo agire direttamente, a caldo, l'ammoniaca gassosa e secca sull'anidride Δ_2-tetraidroftalica [1].

Questa Δ_2-tetraidroftalimmide venne da noi disciolta nella quantità calcolata di idrato potassico e poi trattata con ipoclorito sodico in quantità teorica, scaldando poi a b. m. Ma invece di ottenersi, come si sperava, l'acido tetraidroantranilico, il nucleo idroaromatico si demolì completamente, formando un miscuglio di acidi grassi superiori.

Altre prove eseguite con ipobromito sodico condussero allo stesso risultato. Pensammo allora di tentare di idrogenare l'acido antranilico. Potemmo vedere che tutti gli ordinari agenti di riduzione sono insufficienti allo scopo. Infatti tentativi facendo agire la amalgama di sodio al 3 % in forte eccesso su di una soluzione acquosa bollente di antranilato sodico, oppure sodio su di una soluzione alcoolica bollente di acido antranilico non portarono ad alcuna idrogenazione del nucleo.

Non restava, quindi, che ricorrere all'alcool amilico bollente e sodio riducendo le proporzioni di quest'ultimo in modo da aversi una idrogenazione più moderata del nucleo.

Einhorn aveva impiegato per 1 p. di acido antranilico, 3,2 p. di sodio; noi abbiamo impiegato parti uguali. Come si vedrà nella parte sperimentale di questa nota, la riduzione porta in piccola parte alla rottura del nucleo benzolico, formando acido pimelico, e nella maggior parte, ad una mescolanza di acidi idroantranilici, ossia: acido esaidroantranilico, un acido tetraidroantranilico, un acido diidroantranilico. Tutti questi acidi abbiamo ottenuti sotto forma di eteri etilici, ma con rendimenti semplicemente disastrosi. Gli eteri, per saponificazione cloridrica, hanno fornito gli acidi corrispondenti.

L'etere tetraidroantranilico si ossida spontaneamente all'aria trasformandosi in antranilato di etile, egualmente l'acido ad esso corrispondente si ossida rapidissimamente ad acido antranilico.

L'acido diidroantranilico ed il suo etere etilico sono più stabili.

Si nota con la progressiva idrogenazione del nucleo una progressiva diminuzione dell'elettronegatività dei composti; l'acido esaidroan-

(1) Questo composto che non abbiamo trovato nella letteratura, cristallizza dall'alcool in prismetti incolori, fondenti a 171°.

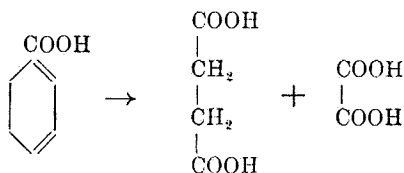
tranilico è stabile solo come betaina, e viene spostato dall'acido carbonico; l'acido tetraidroantranilico è un acido debolissimo al tornasole e viene anche spostato dall'acido carbonico; l'acido diidroantranilico è nettamente acido al tornasole e non viene spostato dall'acido carbonico. Data la piccola quantità di prodotti ottenuti, e la difficile loro purificazione, non abbiamo potuto determinare la costante di dissociazione.

L'odore degli eteri subisce anche delle variazioni; il diitroantranilato d'etile ha odore gradevole simile all'antranilato, mentre l'odore del tetraidro, pur conservandosi simile, ha una tendenza basica, che ricorda quella della piperidina. L'odore dell'esaidro etere è fortemente basico. La saponificabilità degli eteri è, naturalmente, diversa; l'etere esaidroantranilico vien saponificato rapidamente per ebollizione con l'acqua, il tetraidroantranilico difficilmente, il diidroantranilico solo con acido cloridrico diluito.

Restava ora da indagare sulla struttura dei due nuovi prodotti di riduzione dell'acido antranilico. Per l'acido tetraidroantranilico, abbiamo osservato che, mentre il suo etere etilico distilla indecomposto nel vuoto, sottoposto a distillazione a pressione ordinaria si decompone eliminando ammoniaca e fornendo un etere diidrobenzoico, comportamento analogo a quello dell'etere esaidroantranilico, che fornisce, sotto le stesse condizioni, etere Δ_2-tetraidro-benzoico.

Questo etere diidrobenzoico produce, per saponificazione con idrati alcalini, un acido diidrobenzoico identico a quello ottenuto da O. Aschan [2] per azione degli alcali sul dibromuro dell'acido Δ_2-tetraidrobenzoico, e che, quindi, è un acido $\Delta_{1,3}$-diidrobenzoico $C_6H_7.COOH$.

Non avendo Aschan eseguito ulteriori prove a confermare questa struttura, noi abbiamo ossidato l'acido in questione con permanganato potassico, ed abbiamo ottenuto, per demolizione del nucleo, acido succinico ed acido ossalico, prodotti che dimostrano la struttura $\Delta_{1,3}$:

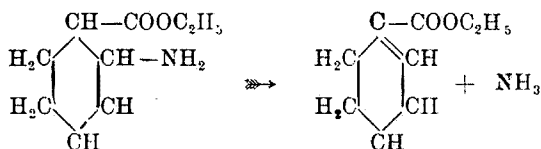
$$\text{COOH (ciclo)} \rightarrow \text{COOH}-CH_2-CH_2-\text{COOH} + \text{COOH}-\text{COOH}$$

L'ottenimento di un etere $\Delta_{1,3}$.diidrobenzoico per eliminazione di ammoniaca dell'etere tetraidroantranilico può avvenire solo nel modo seguente:

([2]) Ber., 24, 2622.

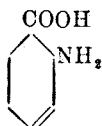
CH—COOC$_2$H$_5$ → C—COOC$_2$H$_5$

H$_2$C CH—NH$_2$ → H$_2$C CH + NH$_3$

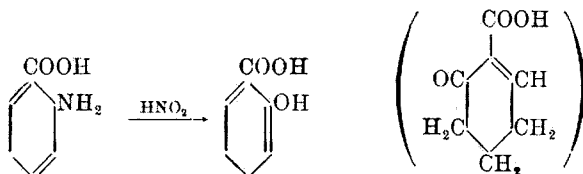
H$_2$C CH → H$_2$C CH

CH → CH

ed allora al nostro acido spetta la struttura di un'acido Δ_4-tetraidroantranilico:

COOH

NH$_2$

La struttura dell'acido diidrantranilico è stata chiarita dall'azione dell'acido nitroso; si è ottenuto un acido identico all'acido $\Delta_{2.6}$-diidrosalicilico descritto da Kötz ([3]). Gli spetta quindi la costituzione di un acido $\Delta_{2.6}$-diidroantranilico:

COOH NH$_2$ —HNO$_2$→ COOH OH

(COOH — OC CH — H$_2$C CH$_2$ — CH$_2$)

Ci riserviamo lo studio ulteriore di questi composti.

PARTE SPERIMENTALE.

RIDUZIONE DELL'ACIDO ANTRANILICO.

Gr. 40 di acido antranilico vengono disciolti all'ebollizione in gr. 500 di alcool amilico anidro, ed alla soluzione si aggiungono, a piccole porzioni, gr. 45 di sodio, facendo bollire.

Terminata l'operazione, che richiede circa 4 ore, si versa il liquido divenuto torbido ed emanente un forte odore ammoniacale, in un ec-

([3]) Ann., 358, 185.

cesso di acqua fredda. Si sbatte ripetutamente, si separa l'alcool amilico, e se ne eliminano dal soluto acquoso le ultime tracce, per estrazione con etere. Il soluto si acidifica con acido cloridrico: si separa in tal modo una piccola quantità di acidi grassi, che vengono estratti con etere. L'estratto etereo, evaporato, lascia un residuo oleoso, assai denso, dall'odore di acido valerianico. Dall'olio si separano lentamente cristallini giallastri che, raccolti alla pompa e cristallizzati dall'acqua, presentano tutti i caratteri dell'acido pimelico.

Il soluto, liberato dagli acidi estranei, viene evaporato nel vuoto in ambiente d' idrogeno, ed il residuo secco, viene estratto ripetutamente con alcool assoluto.

Si filtra il cloruro sodico, ed il filtrato viene sottoposto all'azione di una forte corrente di acido cloridrico gassoso e secco fino a saturazione.

Si scaccia l'eccesso di alcool per distillazione a b. m. in corrente d' idrogeno, ed il residuo costituito da una massa sciroppsa bruna si riprende con poca acqua. Si filtra per eliminare una piccola quantità di sostanza resinosa. Si raffredda con ghiaccio, si alcalinizza con un eccesso di carbonato potassico e si estrae con etere. L'estratto etereo viene essiccato su solfato sodico anidro ed evaporato in corrente d' idrogeno. Rimane così un residuo oleoso bruno, di odore fra quello dell'antranilato di etile e quello della piperidina. Questo residuo frazionato sotto 15 mm. ha fornito tre frazioni: una molto piccola (circa 1 gr.), bollente a 130-135°, una bollente a 145-146° (circa 4 gr.) e l'ultima a 156° (circa 5 gr.). Il residuo nel pallone era antranilato d'etile.

Frazione passata a 130-135°.

Era costituita da esaidroantranilato d'etile, come abbiamo riconosciuto preparandone il cloridrato, per azione di soluzione alcoolica di acido cloridrico. Il cloridrato, cristallizzato da una miscela di acetone ed alcool, era in aghetti fondenti a 156°. Saponificata per ebollizione con acqua durante 12 ore ha fornito acido esaidroantranilico fondente a 273° con decomposizione.

FRAZIONE PASSATA A 145-146°.

Etere Δ_4-tetraidroantranilico.

E' stata nuovamente rettificata in corrente di idrogeno ed ha bollito a 145° sotto 15 mm. Si presenta sotto forma di un liquido incoloro, oleoso, dotato di un odore fra quello dell'etere antranilico e quello della piperidina.

Fuma a contatto degli acidi minerali, è discretamente solubile in acqua e miscibile in ogni porzione con alcool, etere, benzolo.

All'analisi ha dato valori concordanti con la composizione di un tetraidroantranilato d'etile.

trov. %: C 63,78; H 8,95; N 8,30.
per $C_9H_{15}O_2N$ calc. : 63,90; 8,87; 8,28.

L'etere si saponifica molto lentamente per ebollizione con acqua; un gr. fatto bollire con 20 cc. di acqua per 12 ore era quasi intatto.

Per ebollizione con acido cloridrico al 20 % si saponifica rapidamente. All'aria si colora rapidamente in giallo e si trasforma in antranilato d'etile.

Il cloridrato si ottiene facilmente in soluzione alcoolica sotto forma di aghi raggiati sericei che, cristallizzati dall'alcool assoluto, fondono a 161-162°

Acido Δ_4-tetraidroantranilico.

Si fa bollire a ricadere per tre ore l'etere tetraidroantranilico con acido cloridrico al 20 % (circa 10 volumi), in corrente di idrogeno. La soluzione viene evaporata in corrente d' idrogeno ed il residuo disciolto in poca acqua.

La soluzione viene trattata con eccesso di carbonato potassico, acidificata con acido acetico ed estratta con etere.

L'estratto etereo, evaporato nel vuoto su acido solforico ed idrato potassico fuso, per eliminare le tracce di acido acetico, lascia una massa cristallina costituita da prismetti incolori, solubili in acqua e negli ordinari solventi.

Purificato per cristallizzazione dal benzolo si ottiene in sottili aghetti, leggeri, insapori e che verso 200° si decompongono senza fondere.

Questo composto si ossida all'aria con facilità straordinaria; bastano poche ore per trasformarlo in acido antranilico. Reagisce appena

acido al tornasole, e viene spostato dall'acido carbonico dai suoi sali. La soluzione del suo sale ammonico fornisce con acetato di rame un precipitato azzurro intenso di sale di rame.

DECOMPOSIZIONE DELL'ETERE TETRAIDROANTRANILICO IN ETERE $\Delta_{1.3}$-DIIDROBENZOICO ED AMMONIACA.

Gr. 5 di etere Δ_4-tetraidroantranilico vengono scaldati in un apparecchio distillatorio a pressione ordinaria ed in corrente di idrogeno. Verso i 250° il liquido entra in ebollizione, e si nota in esso un'abbondante sviluppo gassoso. Distilla un liquido giallastro (circa gr. 3), mentre nel pallone rimane un residuo resinoso. Mentre Eiuhorn aveva notato che per la decomposizione dell'etere esaidroantranilico in etere Δ_2 tetraidrobenzoico ed ammoniaca era necessaria la presenza di tracce d'acqua, noi abbiamo potuto osservare che anche l'etere rettificato nel vuoto si decompone rapidamente. Il distillato avente forte odore ammoniacale viene acidificato con acido cloridrico ed estratto con etere; l'estratto etereo evaporato lascia un residuo oleoso, dotato di un lieve odore mentaceo, che si tratta con soluzione alcoolica di potassa e si scalda breve tempo a b. m.

La soluzione giallastra viene trattata con acqua, si evapora l'alcool a b. m. e il liquido acquoso si acidifica con acido solforico diluito e si estrae con etere. L'estratto stesso essiccato su cloruro di calcio ed evaporato lascia un residuo oleoso che si riprende con poca acqua. Il soluto acquoso per evaporazione spontanea depone cristalli prismatici incolori che fondono a 74° e presentano tutti i caratteri dell'acido diidrobenzoico.

OSSIDAZIONE PERMANGANICA DELL'ACIDO DIIDROBENZOICO.

Gr. 1 di acido tetraidrobenzoico vengono disciolti nella quantità teorica di idrato sodico. Si raffredda con ghiaccio e si ossida con permanganato potassico $^N/_{10}$. Si filtra il precipitato manganico ed il filtrato si concentra a b. m.

Si acidifica con acido solforico diluito e si estrae ripetutamente con etere. L'estratto etereo, evaporato, lascia un residuo sciroppòso che, lasciato a sè nel vuoto solforico, cristallizza lentamente. Si riprende con acqua, si neutralizza esattamente con ammoniaca e si tratta con cloruro di calcio. Si ottiene un abbondante precipitato bianco, che si riconosce

per ossalato di calcio. Si filtra, il filtrato, acidificato con acido solforico ed estratto con etere, gli abbandona acido succinico, che cristallizzato dall'acqua bollente, previa decolorazione con spodio, fonde a 182°.

Etere $\Delta_{2.6}$-diidroantranilico.

FRAZIONE PASSATA A 156°

Viene rettificato nuovamente sotto 15 mm. e distilla tra 156-157°. E' un olio incoloro di odore di fiori di mandarino ed è simile nei caratteri fisici all'etere tetraidro.

All'analisi ha dato:

trov. %: C 64,50; H 7,91; N 8,45.

per $C_9H_{13}O_2N$ calc. : 64,66; 7,78; 8,38.

Non viene saponificato per ebollizione con acqua ed è stabile all'aria. Il cloridrato fonde verso 170° (dall'alcool).

Acido $\Delta_{2.6}$-diidroantranilico.

Si ottiene per saponificazione cloridrica del suo etere in modo identico all'acido tetraidro.

Cristallizza dall'alcool acquoso in aghetti che si decompongono senza fondere verso 210°. E' meno solubile in acqua del precedente, è solubile in alcool, etere, poco in benzolo. Fornisce un sale di rame azzurro cupo, reagisce acido al tornasole e non viene spostato dell'acido carbonico.

Acido $\Delta_{2.6}$-diidrosalicilico.

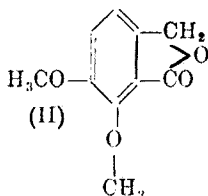
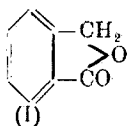
Si scioglie l'acido diidroantranilico in acido solforico diluito e si aggiunge nitrito sodico: si separa a freddo un olio denso, dotato di odore pungente. Si scalda lievemente a b. m., si satura il soluto con solfato sodico e si estrae coll'etere. Per evaporazione di questo solvente resta uno sciroppo colorato in giallo, da cui si forma lentamente un prodotto cristallino che, liberato alla pompa dalla parte oleosa, è cristallizzato dall'alcool acquoso, e presenta tutti i caratteri assegnati da Kötz all'acido $\Delta_{2.6}$-diidrosalicilico. Fonde a 125° (nella letteratura 128°).

Napoli. — Istituto di Chimica Organica e Farmaceutica della R. Università.

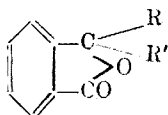
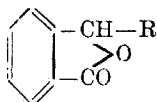
MAZZA F. P. e DI MASE G. — Riduzione catalitica delle anidridi idroftaliche. - I. Riduzione dell' anidride Δ_2-tetraidroftalica.

Da lungo tempo era noto il γ-lattone corrispondente all'acido o-metilolbenzoico, ossia la ftalide, (I) che venne studiata da numerosi chimici. Questa sostanza è dotata di particolare interesse, perchè è il nucleo fondamentale di una serie di sostanze naturali, quali la meconina o 5 6-dimetossiftalide (II):

$-CH_2$ >O $-CO$ (I)

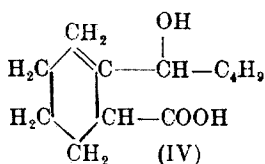
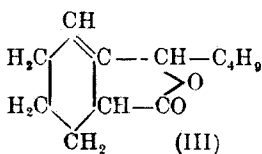
H_3CO- $-CH_2$ >O $-CO$ (II) O CH_3

che si trova allo stato naturale nell'oppio e che conduce all'acido opianico, e delle interessanti alchil-ftalidi mono sostituite e bisostituite del tipo:

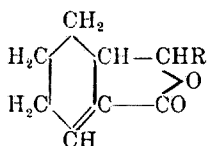
$-CH-R$ >O $-CO$

$-C$ R R' >O $-CO$

ottenute in vario modo da Kothe, Gucci, Roser, Gottlieb, Daube, Simonis, Bauer [1].

L'interesse dei chimici fu maggiormente attratto verso questa serie di composti nel 1898 dalle classiche ricerche di Ciamician e Silber [2] sull'essenza di *Apium graveolus L.*, vulgo sedano. Questi chimici dimostrarono in maniera elegantissima che il principio odorante di detta essenza è la sedanolide, ossia una Δ_2-tetraidrobutil-ftalide, (III) lattone dell'acido sedanolico od o-ossiamil-Δ_2-tetraidrobenzoico (IV):

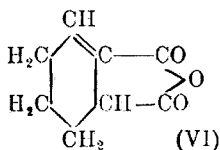
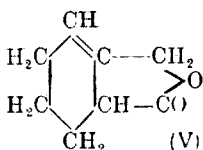
(1) Ann., 248, 67 (1888); questa Gazz., 28, I, 297; 28, II, 501 (1898); Ber., 17 2776 (1884); 32, 959 (1899); 38, 206 (1905); 42, 3727 (1909); 37, 735 (1904); 38, 240, (1905). (2) Questa Gazz., 28, I, 438 (1898).

```
      CH                              CH2    OH
H2C/  \\C---CH—C4H9             H2C/  \\C———CH—C4H9
  |    |     >O                  |    |
H2C\   /CH—CO                   H2C\   /CH—COOH
      CH2      (III)                  CH2     (IV)
```

S. Berlingozzi e F. P. Mazza ([3]) ottennero sinteticamente per azione dei magnesio-iodo-alchili sull' anidride Δ_2-tetraidroftalica una serie di Δ_6-tetraidroftalidimonoalchil-sostituite del tipo:

```
      CH2
H2C/  \CH—CHR
  |    |    >O
H2C\  //C———CO
      CH
```

ossia isosedanolidico, osservando così una particolare reazionabilità del carbonile distante dal doppio legame al nucleo.

Presentava quindi un certo interesse l'ottenimento delle idroftalidi non sostituite, ancora ignote, sia per conoscerne le proprietà che per servisene come materiale di partenza per la preparazione di derivati che fossero in relazione coi prodotti naturali.

Abbiamo tentato quindi di preparare la idroftalide corrispondente alla sedanolide, ossia la Δ_2-tetraidroftalide (V). Era ragionevole a tale scopo partire dall'anidride Δ_2-tetraidroftalica (VI) ben nota per i classici lavori di Baeyer ([4]):

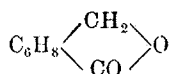
```
      CH                          CH
H2C/  \\C———CH2             H2C/  \\C———CO
  |    |     >O               |    |     >O
H2C\   /CH—CO               H2C\   /CH—CO
      CH2      (V)                CH2      (VI)
```

e tentare di ridurre uno dei due carbonili.

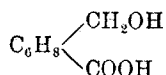
Poichè Godchot ([5]) aveva osservato che facendo passare i vapori di anidride ftalica insieme ad idrogeno su nichel ridotto e scaldato a 200° si aveva una riduzione quantitativa a ftalide, abbiamo pensato di applicare questo metodo all'anidride Δ_2-tetraidroftalica, perchè oltre

([3]) Questa Gazzetta, 56, 88 (1926). ([4]) Ann., 198, 202. ([5]) Bull., [4], 1, 829.

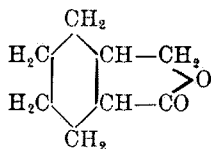
a costituire un modo di preparazione semplice ed adatto allo scopo, era interessante poter riconoscere la resistenza del nucleo alla idrogenazione, e del doppio legame alla trasposizione.

Si è eseguita la riduzione in sistema gassoso, inviando i vapori di anidride insieme ad idrogeno su nichel di media attività, perchè ridotto a 300°. La temperatura della riduzione si è aggirata intorno ai 230-240°. Si è ottenuto così un composto cristallino incolore, la cui composizione centesimale ed il peso molecolare concordavano colla composizione di una tetraidroftalide:

$$C_6H_8 \begin{matrix} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} O$$

Le proprietà del composto erano appunto quelle di un lattone: si saponificava a caldo per azione degli idrati alcalini in soluzione, e resisteva a caldo ai carbonati, mostrando una stabilità notevole del legame lattonico. Per acidificazione cauta delle sue soluzioni in idrati alcalini si è ottenuto un acido cristallino, che tendeva ad eliminare acqua, spontaneamente in modo lento, e rapidamente per azione del calore o dei disidratanti (CH_3-COCl, H_2SO_4) e che, quindi, era probabilmente l'ossiacido corrispondente:

$$C_6H_8 \begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

ciò che è stato confermato dall'analisi del suo sale di argento.

Per indagare sulla struttura del composto, ne abbiamo operato la riduzione con alcool amilico e sodio ed abbiamo così ottenuta la trans-esaidroftalide, già preparata da Einhorn [6]:

$$\begin{matrix} & CH_2 & & \\ H_2C & & CH-CH_2 & \\ & & & \rangle O \\ H_2C & & CH-CO & \\ & CH_2 & & \end{matrix}$$

e che si è riconosciuta dalle sue proprietà e dall'ossidazione ad acido trans-esaidroftalico.

(6) Ann., 300, 175.

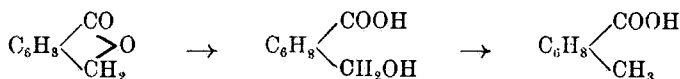
Restava ora da vedere quale dei due carbonili era stato ridotto, vale a dire a quale delle due configurazioni possibili per il prodotto di riduzione dell'anidride Δ_2-tetraidroftalica:

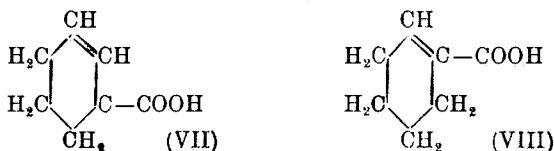
```
      CH                        CH
H2C /  \\ C——CH2          H2C /  \\ C——CO
   |     |     >O            |     |     >O
H2C \   / CH—CO           H2C \   / CH—CH2
      CH2                       CH2
```

corrispondeva la tetraidroftalide ottenuta.

In altri termini, se quella speciale e diremo quasi elettiva reazionabilità del carbonile distante dal doppio legame si era manifestata anche nella riduzione catalitica.

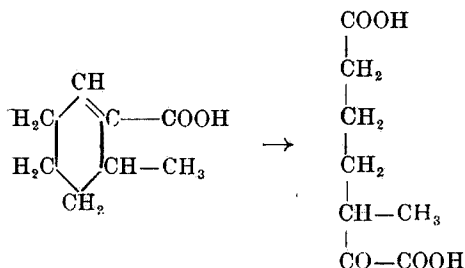
Abbiamo, pertanto, ridotta la ftalide con acido iodidrico e fosforo, all'ebollizione; abbiamo così ottenuto un composto che, all'analisi si è dimostrato essere un acido tetraidrotoluico ottenuto secondo lo schema:

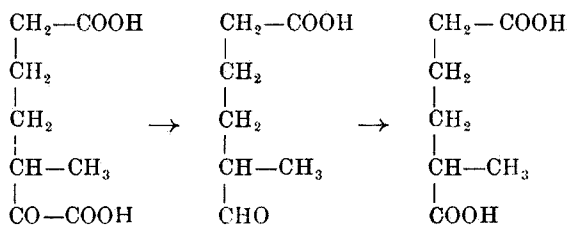
$$C_6H_8\begin{cases} CO \\ CH_2 \end{cases}\!\!>O \rightarrow C_6H_8\begin{cases} COOH \\ CH_2OH \end{cases} \rightarrow C_6H_8\begin{cases} COOH \\ CH_3 \end{cases}$$

Questo acido è stato ossidato con permanganato potassico. L'ossidazione ha provocato la rottura del nucleo e non ha portato al corrispondente composto aromatico, il che faceva supporre l'esistenza nella molecola dell'acido tetraidrotoluico del doppio legame in Δ_1, poichè si sa che l'acido Δ_2-tetraidro-benzoico (VII) si ossida assai facilmente, anche per azione dell'aria, passando ad acido benzoico, mentre l'acido Δ_1 (VIII):

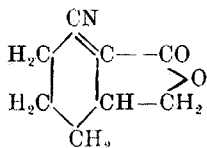
```
      CH                          CH
H2C /  \\ CH              H2C /  \\ C—COOH
   |     |                   |     |
H2C \   / C—COOH          H2C \   / CH2
      CH2      (VII)              CH2     (VIII)
```

è stabile e, ossidato, si scinde nel doppio legame.

Inoltre il prodotto principale dell'ossidazione permanganica è risultato identico all'acido 2-metil-esandioico (acido 2-metil-adipico).

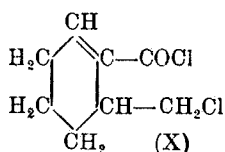
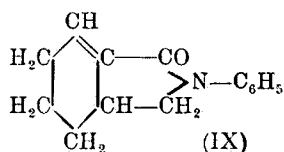
La formazione di tale composto non può venir spiegata che nel modo seguente:

```
           CH                              COOH
         /    \\                            |
     H2C        C——COOH                    CH2
      |         |                          |
     H2C        CH—CH3          →          CH2
         \    /                            |
           CH2                             CH2
                                           |
                                           CH—CH3
                                           |
                                           CO—COOH
```

Il composto intermedio così formato è un acido β-chetonico che, per la nota instabilità di questa categoria di composti, ha perduto immediatamente CO_2 trasformandosi prima nell'aldeide, poi nell'acido 2-metil-esandioico:

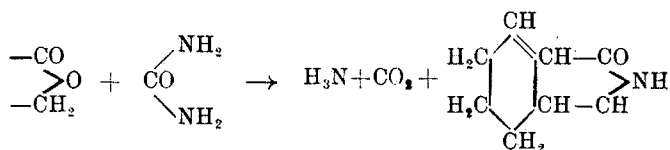
```
CH2—COOH          CH2—COOH          CH2—COOH
|                 |                 |
CH2               CH2               CH2
|                 |                 |
CH2        →      CH2        →      CH2
|                 |                 |
CH—CH3            CH—CH3            CH—CH3
|                 |                 |
CO—COOH           CHO               COOH
```

Resta così stabilito che l'acido ottenuto per riduzione iodidrica della idroftalide, è un acido Δ_1-o-metil-tetraidrobenzoico; quindi anche per la ftalide resta con molta probabilità dimostrata la configurazione Δ_6:

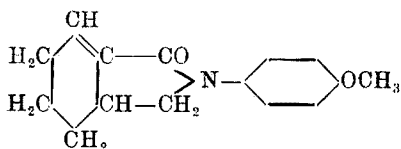
```
           CN
         /    \\
     H2C        C——CO
      |         |     >O
     H2C        CH—CH2
         \    /
           CH2
```

Il comportamento chimico di questo composto è molto simile a quello della ftalide ordinaria. Reagisce con le basi primarie, eliminando acqua e formando tetraidroftalimmidine sostituite; così ad esempio avviene con l'anilina, con la quale fornisce assai facilmente la fenil-Δ_6 tetraidroftalimmidina (IX).

Reagisce col pentacloruro di fosforo e fornisce probabilmente il cloruro di Δ_6-tetraidroftalide, (X) che per la sua instabilità, non si è potuto ottenere allo stato di purezza ed analizzare:

```
      CH                              CH
H2C/ \\C—CO                     H2C/ \\C—COCl
  |    |     >N—C6H5               |    |
H2C\  /CH—CH2                   H2C\  /CH—CH2Cl
     CH2         (IX)                CH2      (X)
```

Questo composto fuma all' aria e reagisce coll' acqua rigenerando l'acido Δ_6-tetraidro-o-metilolbenzoico.

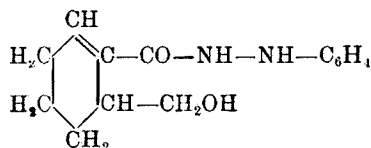
Interessante è la reazione che avviene tra la idroftalide e l'urea a caldo: essa si svolge come per le anidridi di acidi bibasici e si forma NH_3, CO_2 e la Δ_6-tetraidroftalimmidina:

```
                                                     CH
—CO          /NH2                             H2C/ \\CH—CO
   >O  +  CO          →   H3N+CO2+              |     |     >NH
—CH2         \NH2                             H2C\   /CH—CH
                                                     CH2
```

Anche con gli amminofenoli si hanno, in soluzione alcoolica, facili reazioni: si elimina acqua e, ad es., con la p-anisidina si ha formazione di una p-metossi-fenil-Δ_6-tetraidroftalimmidina:

```
      CH
H2C/ \\C—CO
  |    |     >N—C6H4—OCH3
H2C\  /CH—CH2
     CH2
```

ma al contrario di quanto si ha colle anidridi ftaliche ed idroftaliche, nei prodotti della reazione non abbiamo potuto osservare alcun caso di cromoisomeria.

Di particolare menzione è degna la reazione fra le tetraidroftalide e la fenilidrazina. Mescolando queste due sostanze si ha svolgimento di calore e si ottiene un composto cristallino. Questo composto si forma per apertura del legame lattonico nel modo già osservato da Wisli-

cenus (7) e da Meyer e Saul (8) per la ftalide, ma molto più facilmente, e non richiede alcun riscaldamento:

```
         CH
H2C ⁄ ⸌ C—CO—NH—NH—C6H5
   |    |
H2C \  / CH—CH2OH
      CH2
```

Questo composto di addizione si scioglie in acido solforico concentrato con colorazione gialla e la soluzione dà con cloruro ferrico una colorazione rossastra che passa poi al verde e, per diluizione con acqua, al giallo.

PARTE SPERIMENTALE.

RIDUZIONE CATALITICA DELL'ANIDRIDE Δ_1-TETRAIDROFTALICA.

L'anidride Δ_2-tetraidroftalica impiegata nelle nostre ricerche è stata ottenuta con il metodo indicato da A. v. Bayer (9), e fondeva a 78°. È necessario che sia perfettamente scevra di cloruro di acetile che avvelenerebbe rapidamente il catalizzatore.

La riduzione è stata operata con il metodo di Sabatier-Senderens, idrogenando in sistema gassoso in presenza di nichel ridotto a 300° proveniente dall' ossido puro, ottenuto per calcinazione del nitrato. L' idrogeno proveniva dall' azione di acido cloridrico puro e diluito con 2 vol. di acqua sopra zinco purissimo. Il gas svolto veniva lavato attraverso un sistema di purificatori contenenti soluzione di potassa, soluzione alcalina di $KMnO_4$, acido solforico, tornitura di rame scaldata al rosso e idrato potassico solido, appena umido. La sotanza era contenuta in navicella di rame ridotto e veniva introdotta in una] canna di vetro di Jena contenente il catalizzatore per la lunghezza di 60 cm. circa; la canna di vetro era ad un' estremità piegata e leggermente stirata e finiva in un collettore costituito da un pallone sulla cui pancia era saldato un refrigerante ascendente. La canna, contenuta in una doccia di ferro piena di sabbia era scaldata a mezzo di una ribalta di lampade Bunsen. Un termometro a 400° disteso sulla sabbia permetteva di seguire l'andamento della temperatura.

(7) Ber., 20, 401. (8) Ber., 26. 1271. (9) Ann., 258, 198, 202.

La riduzione è stata effettuata fra 220-240° onde evitare possibilmente una idrogenazione del nucleo. Abbiamo visto che l'operazione per dare buoni risultati deve essere condotta rapidamente, scaldando la sostanza in modo brusco ed inviando una forte corrente d'idrogeno.

Si svolge così un pò di vapor d'acqua e distilla un olio leggermente colorato in giallo, che, dopo poco tempo, solidifica in una massa cristallina, untuosa al tatto. Quando nulla più distilla si termina l'operazione.

Si scioglie il prodotto in etere e l' estratto etereo viene dibattuto ripetute volte con soluzione di carbonato sodico al 10 %, alla quale abbandona sostanze di carattere acido, costituite, oltre a tracce di prodotti di decomposizione, per la maggior parte da acido inalterato.

La soluzione eterea, lavata con acqua ed essicata poi su $CaCl_2$, viene distillata fino ad eliminazione dell'etere. Resta così un residuo oleoso dotato di odore caratteristico penetrante, che viene frazionato nel vuoto. La porzione principale passò a 148° sotto 15 mm., e solidificò in una massa lievemente colorata in verdognolo, che, cristallizzata dall'alcool acquoso, dette bei cristalletti fogliati incolori, i quali, dopo una seconda cristallizzazione dall'etere di petrolio, fondevano nettamente fra 73-74°. Rendimento circa il 50 % dell'anidride impiegata; rendimento buono se si pensa che per la piccola volatilità dell'anidride una parte di essa si decompone.

Questa sostanza ha dato all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: C 69,69; 69,48; H 7,38; 7,30.

per $C_8H_{10}O_2$ calc. : 69,50; 7,24.

La determinazione del peso molecolare eseguito col metodo crioscopico in soluzione benzolica ed acetica ha dato i valori seguenti:

trov. %: M=137,1; 136,6.

per $C_8H_{10}O_4$ calc. : 138.

La tetraidroftalide è in bei cristalletti prismatici, incolori, solubili in etere e benzolo, meglio a caldo in alcool ed etere di petrolio. Viene saponificata lentamente a freddo, rapidamente all'ebollizione dalle soluzioni degli alcali caustici, e molto lentamente anche a caldo da quelle dei carbonati.

Acido Δ_6-tetraidro-o-metilol-benzoico.

La soluzione della idroftalide nella quantità calcolata di soluzione di idrato potassico al 20 %, ha dato per aggiunta di quantità calcolata di H_2SO_4 $^N/_1$, raffredando con ghiaccio, un precipitato oleoso che si è rappreso rapidamehte in una massa cristallina, che, ricristallizzata dall'etere di petrolio ha dato minutissimi cristalli incolori fondenti a 79-80°

Questo composto, spontaneamente, e più rapidamente a caldo o per trattamento con cloruro di acetile, ridà la ftalide.

Analisi del sale di argento:

trov. %: Ag 41,13.

per $C_8H_{11}O_3Ag$ calc. : 41,07.

Trans-esaidroftalide.

In 15 gr. di alcool amilico bollente si introducono a piccole porzioni 5 gr. di sodio metallico ed una soluzione di 2 gr. di idroftalide in 200 cc. di alcool amilico.

L'operazione ha la durata di circa due ore. Trascorso questo tempo si lascia raffreddare fino a 100°, si dibatte con acqua e si separa l'alcool amilico, le cui ultime tracce si eliminano per estrazione con etere.

La soluzione acquosa, acidificata con H_2SO_4 si estrae con etere. L'estratto etereo lascia per evaporazione un residuo oleoso. Il residuo viene sbattuto con soluzione diluita di Na_2CO_3, per eliminare tracce di acidi grassi, formatisi probabilmente nell' energica riduzione. Il residuo oleoso, così purificato, si scioglie in etere e per evaporazione rimane un olio incolore, di odore simile alla tetraidroftalide, che, frazionato nel vuoto, distillò per la maggior parte sotto 60 mm. fra 160-165°.

(*Trans-esaidroftalide di Einhorn:* 160-165° sotto 60 mm.).

Per confermare ulteriormente che si trattasse proprio della esaidroftalide, l'olio è stato saponificato con idrato potassico $^N/_{10}$ a b. m. ed è stato ossidato con $KMnO_4$ $^N/_{10}$ fino a colorazione rossastra persistente. Si è scolorato l'eccesso di permanganato con alcool metilico, si è filtrato per separare dall' idrato manganico ed il filtrato, concentrato, è stato acidificato con acido solforico diluito. Si è avuto un precipitato bianco cristallino, che, ricristallizzato dall'acqua bollente, in presenza di carbone animale ha fornito bei cristalli fogliati fondenti a 218° che si mostrarono identici all'acido trans-esaidroftalico di Bayer. Quest'acido trattato con cloruro di acetile ha fornito l'anidride corrispondente, in cristalli fondenti a 140°.

Acido Δ_6-tetraidro-o-metil-benzoico.

Gr. 5 di Δ_6-tetraidroftalide sono riscaldati a ricadere per due ore con 50 gr. di acido iodidrico bollente a 127° e fosforo giallo. Si è avuto in principio una vivace reazione, poi, dopo trascorse due ore, il liquido,

leggermente colorato in giallo, raffreddato, è stato diluito con acqua ed estratto con etere. L'estratto etereo, lavato con acqua, è stato trattato con soluzione di carbonato ammonico, da cui, per acidificazione con acido solforico diluito, si è ottenuto un lieve precipitato. Tutta la soluzione acida è stata estratta con etere, e l'estratto ha dato, per evaporazione nel vuoto, un residuo oleoso, che, trattato con etere di petrolio e lasciato a sè nel vuoto, è solidificato in una massa bianca cristallina, Questa sostanza si è disciolta in etere di petrolio bollente e, dalla soluzione raffreddata, si sono separati bei cristallini prismatici, incolori, fondenti a 79-80°.

trov. %: C 68,08; B 8,62.
per $C_8H_{12}O_2$ calc. : 68,58; 8,57.

OSSIDAZIONE PERMANGANICA DELL'ACIDO Δ_6-TETRAIDRO-O-METILBENZOICO.

Gr. 2 di acido sono stati trattati, raffreddando con ghiaccio, con una soluzione $^N/_{10}$ di permanganato potassico sino a colorazione rossastra persistente.

Si è scolorato l'eccesso di permanganato con poche goccie di alcool metilico, si è filtrato ed il filtrato è stato evaporato nel vuoto su H_2SO_4.

È rimasto così un residuo solido, untuoso, dotato di un forte odore di acidi grassi. Il residuo è stato ripreso con poco alcool, filtrato e poi evaporato. Il residuo ripreso ancora con poca acqua ed acidificato con H_2SO_4 è stato estratto con etere. L'estratto etereo evaporato ha lasciato un residuo cristallino giallastro che è stato sciolto in acqua e decolorato con spodio. La soluzione è stata evaporata ed il residuo cristallizzato dall'etere di petrolio e dal benzolo. Si è ottenuta una sostanza avente caretteri identici a quelli dell'acido 2-metil-esandioico e fondente a 61°.

Δ_6-tetraidroftalimmidina.

Gr. 1 di tetraidroftalide e $^1/_2$ gr. di urea sono stati introdotti in un tubo e scaldati a bagno di lega. A 150° la massa fonde totalmente e si manifesta una vivace reazione con svolgimento di NH_3 e CO_2. Dopo circa un'ora si lascia raffreddare. Si ottiene così una massa solida che viene estratta con acqua calda ed il residuo insolubile viene cristallizzato ripetutamente dall'alcool.

Si ottennero cristalli incolori, insolubili in acqua, solubili in alcool meglio a caldo, solubili in etere, poco solubile in etere di petrolio F. 150°.

trov. %: C 69,99 ; H 8,11 ; N 10,40.
per $C_8H_{11}ON$ calc. : 70,07 ; 8,02 ; 10,22.

Fenil-Δ_6-tetraidroftalimmidina.

Gr. 1 di tetraidroftalide ed 1 gr. di anilina sono riscaldati a ricadere per poco tempo. Cessata la reazione che si manifesta per l'unione delle due sostanze, si lascia raffreddare ed il liquido oleoso si sbatte con acqua acidificata con HCl, per eliminare l'anilina che non ha reagito.

Si lava ancora con acqua e si ricristallizza il residuo dall'alcool.

Si hanno cristallini incolori che fondono a 135°, solubili in alcool e negli altri solventi organici, insolubili in acqua.

trov. %: C 78,80 ; H 7,10 ; N 6,72.
per $C_{14}H_{15}ON$ calc. : 78,88 ; 7,04 ; 6,57.

P-metossi-fenil-Δ_6-tetraidroftalimmidina.

Gr. 1 di tetraidroftalide e 1 gr. di p-anisidina, sciolti in alcool e mescolati, sono scaldati a ricadere a b. m. per circa $^1/_2$ ora. Dopo si evapora l'alcool e si ottiene una massa gialla cristallina, che, ricristallizzata ripetute volte dall'alcool e dall'acido acetico, ha fornito bei cristalletti fondenti a 98°. Il composto è insolubile in acqua, solubile negli ordinari solventi organici ; non è moltb stabile perchè esposto alla luce ed all'aria si colora lentamente in giallognolo.

trov. %: C 73,98 ; H 7,08 ; N 5,90.
per $C_{15}H_{17}NO_2$ calc. : 74,07 ; 6,99 ; 5,76.

Azione del pentacloruro di fosforo sulla Δ_6-tetraidroftalide.

Si mescola 1 gr. di traidroftalide con un eccesso di pentacloruro di fosforo e si riscalda finchè è cessato lo sviluppo di HCl ; rimane una massa semi solida che si estrae con benzolo ; per evaporazione nel vuoto l'estratto benzolico lascia una sostanza cristallina incolore. Essa è molto instabile e fonde a 170°. Fuma all'aria, ed in presenza di acqua ripristina l'ossiacido corrispondente alla ftalide.

AZIONE DELLA FENIL-IDRAZINA SULLA Δ_6-TETRAIDROFTALIDE.

Gr. 1 tetraidroftalide e gr. 1 di fenilidrazina vengono mescolati. Si nota un sensibile sviluppo di calore; si continua a far bollire riscaldando a ricadere e dopo circa $^1/_2$ ora si lascia raffreddare. Si ha una massa cristallina semisolida giallastra che viene privata alla pompa delle parti liquide. La parte solida lavata con acqua acidulata con HCl, è stata cristallizzata dall'alcool e dall'acido acetico. Si è ottenuta così una massa di aghetti lievemente colorati in giallo, che, lavata sul fiiltro con acqua ed alcool diviene incolore. F. 130° con decomposizione.

trov. %: N 11,39.

per $C_{14}H_{16}O_2N_2$ calc. : 11,30.

Si scioglie negli ordinari solventi organici, ma non nell'acqua. L'acido solforico concentrato lo scioglie colorandosi in giallo, e la soluzione con cloruro ferrico si colora in rosso, e per l'aggiunta di acqua, passa al giallo.

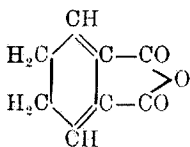
Napoli — Istituto di Chimica Organica e Farmaceutica della R. Università.

MAZZA F. P. e CALÒ A. — Riduzione catalitica delle anidridi idroftaliche. - II. Riduzione dell'anidride $\Delta_{2.6}$-diidroftalica.

In una precedente nota [1] si è visto come per riduzione catalitica in sistema gassoso e su nikel ridotto a 300° dell'anidride Δ_2-tetraidroftalica si ottenesse la Δ_6-tetraidroftalide di cui si sono preparati alcuni derivati.

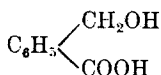
Si potè così vedere che il nucleo idro-aromatico resisteva alla idrogenazione e che solo uno dei due carbonili anidridici veniva ridotto.

Scopo di questo lavoro è l'idrogenazione catalitica di un'altra anidride idroftalica, ossia l'anidride $\Delta_{2.6}$-diidroftalica:

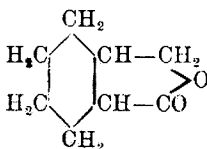
```
        CH
H2C/  \\C—CO
  |     |     >O
H2C\  //C—CO
        CH
```

(1) *Mazza* e *Di Mase*, questa Gazzetta.

L'idrogenazione è stata eseguita come per l'altra anidride e si è ottenuto un composto cristallino che alla analisi e alla determinazione del peso molecolare si è rivelato essere una diidroftalide.

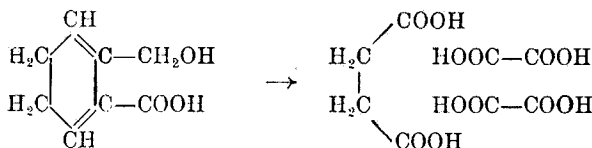
Questo lattone si saponifica facilmente a caldo e difficilmente a freddo per azione degli alcali caustici e molto lentamente per quella delle soluzioni bollenti dei carbonati alcalini : fornisce in questo modo il sale di un ossiacido che all'analisi ha dato valori concordanti colla composizione:

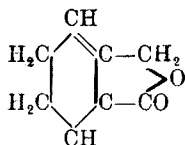
$$C_6H_5 \left< \begin{matrix} CH_2OH \\ COOH \end{matrix} \right.$$

Anche questo ossiacido si anidrifica assai facilmente, sia per l'azione del calore che di disidratanti, sebbene meno facilmente dell'ossiacido corrispondente alla tetraidroftalide.

Per indagare sulla struttura della idroftalide si sono eseguite prove di ossidazione e di riduzione. Per riduzione con sodio in soluzione di alcool amilico bollente, si è ottenuta la trans-esaidroftalide:

$$\begin{matrix} & CH_2 & & \\ H_2C & & CH-CH_2 & \\ & & & >O \\ H_2C & & CH-CO & \\ & CH_2 & & \end{matrix}$$

Per ossidazione permanganica in soluzione alcalina si è avuta una totale demolizione del nucleo, che ha portato alla produzione di acido succinico ed acido ossalico.

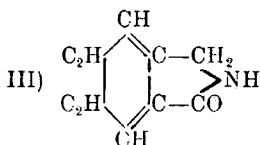
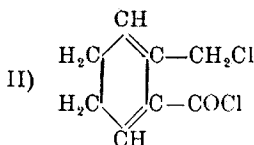
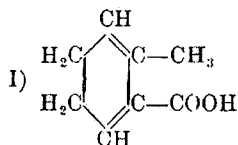
Tale comportamento è in concordanza solo con una configurazione con due doppi legami simmetrici in $\Delta_{2\text{-}6}$:

$$\begin{matrix} & CH & \\ H_2C & & C-CH_2OH \\ H_2C & & C-COOH \\ & CH & \end{matrix} \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} & COOH \\ H_2C & \\ | & \\ H_2C & \\ & COOH \end{matrix} \quad \begin{matrix} HOOC-COOH \\ HOOC-COOH \end{matrix}$$

Ci riteniamo quindi autorizzati di assegnare al prodotto della riduzione catalitica dell'anidride $\Delta_{2.6}$-diidroftalica la costituzione di una $\Delta_{2,6}$-diidroftalide:

```
        CH
   H2C/ \\C—CH2
     |   |  >O
   H2C\  /C—CO
        CH
```

Questo composto ha comune con la ftalide ordinaria e colla tetraidroftalide il comportamento generale. Così scaldata con acido iodidrico e fosforo fornisce l'acido $\Delta_{2.6}$-o-metil-diidrobenzoico (diidro-toluico) (I).

Con pentacloruro di fosforo si ottiene un composto che si decompone e si resinifica tanto rapidamente che non l'abbiamo potuto ottenere allo stato di purezza, ma che risponde probabilmente alla costituzione (II)

Con urea a caldo si arriva alla $\Delta_{2.6}$-diidroftalimmidina (III).

```
        CH                    CH                      CH
   H2C/ \\C—CH3          H2C/ \\C—CH2Cl          C2H/ \\C—CH2
I)   |   |          II)   |   |              III)  |   |  >NH
   H2C\ //C—COOH         H2C\ //C—COCl           C2H\ //C—CO
        CH                    CH                      CH
```

Con le ammine aromatiche fornisce rapidamente a caldo le $\Delta_{2.6}$-diidro-ftalimmidine sostituite, e la stessa reazione si ha, in soluzione alcoolica, con gli amminofenoli. Con la fenilidrazina si ha un composto di addizione, di struttura identica a quelli che si ottengono con la ftalide ordinaria e la tetraidroftalide.

PARTE SPERIMENTALE.

$\Delta_{2.6}$-diidroftalide.

L'apparecchio usato è identico a quello descritto nella memoria precedente. L'anidride impiegata fu preparata nel modo descritto da Astié e da Baeyer ([2]). Fondeva a 84° (cristallizzata dal cloroformio).

La riduzione offre qualche difficoltà perchè l'anidride tende a riassumere acqua e si carbonizza in parte per riscaldamento. Bisogna

([2]) *Baeyer*, **A.**, **269**, 196.

quindi operare rapidamente in forte corrente d'idrogeno. Il catalizzatore era mantenuto a 230°.

Il prodotto di riduzione consiste in una massa cristallina lievemente colorata in gialletto, che si scioglie in etere. Il soluto etereo si sbatte ripetutamente con soluzione di carbonato sodico al 15 % fino a che il soluto acquoso non si colora più in giallo. L'estratto etereo lavato con acqua, viene essiccato su $CaCl_2$ ed evaporato. Il residuo cristallino viene frazionato nel vuoto: la frazione principale distilla a 150° sotto 30 mm. Si ottiene così una bella sostanza bianca cristallina, untuosa al tatto, di odore particolare, che ricorda lontanamente quello del sedano. Per purificarla ulteriormente, la si cristallizza dalla benzina bollente e si ottiene in aghi sericei leggerissimi che fondono a 215°. Essiccata sul vuoto solforico, ha dato all'analisi i risultati seguenti:

trov. %: C 70,75; H 5,71.
per $C_8H_6O_2$ calc. : 70,58; 5,88.

Sostanza 0,1984; Acido acetico gr. 24,75; $\Delta = 0,23$.
trov. %: M 135,9.
calc. : 136,0.

La diidroftalide è poco solubile in etere di petrolio, benzina e ligroina, mediocremente in etere; molto solubile in benzolo, alcool, acido acetico.

Acido o-metilol-$\Delta_{2\cdot6}$-diidrobenzoico.

Poichè questo acido si trasforma facilmente nel lattone, si deve preparare con alcune cautele.

Si saponifica il lattone con la quantità calcolata di idrato potassico al 20 %, a b. m.; la soluzione si raffredda con ghiaccio e si tratta con la quantità calcolata di H_2SO_4 titolato. Si forma così un precipitato costituito da cristallini aghiformi splendenti, che si raccoglie alla pompa, e si purifica sciogliendolo in etere e precipitandolo con etere di petrolio. Si ha così in aghi ben formati, che fondono a 195° con svolgimento gassoso.

Questo acido tende ad anidrificarsi per riscaldamento e per trattamento con cloruro di acetile. E' poco solubile in acqua, solubile in etere ed alcool, pochissimo in ligroina.

Analisi del sale di argento:

trov. %: Ag 41,25.
per $C_8H_9O_3$ calc. : 41,39.

Trans-esaidroftalide.

La riduzione si è operata come per la tetraidroftalide e la esaidroftalide: si è riconosciuta dal punto di ebollizione o dalla ossidazione ad acido trans-esaidroftalico.

Ossidazione con KMn_4O dell'ossiacido.

Gr. 2 di idroftalide vennero saponificati con la potassa necessaria, in soluzione acquosa a b. m. Si raffreddò il liquido con ghiaccio e si aggiunse a piccole porzioni soluzione $^N/_{10}$ di $KMnO_4$ fino a colorazione rosea persistente. Si scolorò l'eccesso di permanganato con alcool metilico. si filtrò il precipitato manganico e si concentrò il filtrato a b. m. Si acidificò con H_2SO_4 diluito: si mettono così in libertà tracce di acidi grassi volatili, riconoscibili all'odore. Per eliminarli, si distillò in corrente di vapore, e il residuo venne concentrato ed estratto con etere, ripetutamente.

L'estratto, liberato dal solvente per distillazione, lasciò un residuo sciropposo giallastro, che cristallizzò lentamente, lasciato a sè in essiccatore a vuoto. Si filtrò alla pompa e si raccolse la parte cristallina che si disciolse in acqua. Il soluto venne neutralizzato e precipitato con cloruro di calcio. Si separò così l'ossalato di calcio che venne filtrato e riconosciuto dalla forma cristallina e dal comportamento chimico. Le acque madri vennero acidificate con acido solforico diluito ed estratto con etere. Il soluto etereo evaporato lasciò un residuo solido, il quale, cristallizzato dall'acqua e decolorato con carbone animale, formò cristalli incolori, fondenti a 183-184° e aventi tutte le proprietà dell'acido succinico.

Acido $\Delta_{2,6}$-o.metil-diidrobenzoico (diidro-o-toluico).

Gr. 3 di ftalide vennero scaldati a ricadere per due ore con acido iodidrico bollente a 127° e fosforo giallo. Si lasciò raffreddare, si diluì con acqua e si estrasse con etere. L'estratto etereo venne lavato con acqua e sbattuto con soluzione di carbonato sodico al 10 % fino a che non si aveva più effervescenza. La soluzione sodica fu acidificata con acido solforico diluito ed estratta con etere. Per evaporazione dell'e-

stratto etereo, essiccato su cloruro di calcio, si ebbe un residuo cristallino giallastro, che, cristallizzato da una mescolanza di benzolo ed etere di petrolio, si presentò in fogliette cristalline incolori, fondenti a 175° con decomposizione.

Questo composto fu trasformato nel sale argentico, che dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Ag 43,96.
per $C_8H_9O_2$ calc. : 44,08.

L'acido $\Delta_{2,6}$-diidrotoluico è solubile in quasi tutti i solventi organici. Per ossidazione permanganica fornì acido acetico, ossalico e succinico. L'operazione fu condotta come per l'ossiacido e l'acido acetico venne riconosciuto nel distillato a vapore.

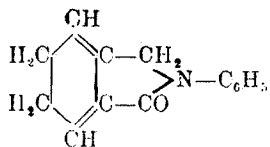
$\Delta_{2,6}$-diidroftalimmidina.

Gr. 1 di idroftalide e gr. 1/2 di urea vennero mescolati intimamente in tubo da saggio, che venne scaldato a bagno di lega.

A 150° si notò una viva reazione con svolgimento di ammoniaca, anidride carbonica e vapor d'acqua. Terminata la reazione, si lasciò raffreddare, si lavò il prodotto con acqua calda e si cristallizzò dall'alcool. Si ottenne così una polvere cristallina leggermente gialletta che fuse nettamente a 218°. All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

trov. %: N 10,40.
per C_8H_9ON calc. : 10,37.

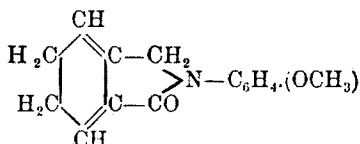
Fenil-$\Delta_{2,6}$-diidroftalimmidina.

```
        CH
      /    \\
H2C          C—CH2
 |           |      >N—C6H5
H2C          C—CO
      \    //
        CH
```

Gr. 1 di idroftalide e gr. 1 di anilina vennero scaldati a ricadere per pochi minuti; dopo raffreddamento si lavò la massa con HCl diluito per eliminare l'eccesso di anilina, poi con acqua, e si cristallizzò ripetutamente il residuo dell'alcool. Si ottenne così una bella sostanza in aghetti bianchi sericei fondenti a 164°.

L'analisi dette i risultati seguenti:

trov. %: N 6,63.
per $C_{14}H_{13}NO$ calc. : 6,40.

P-metossifenil-$\Delta_{2,6}$-diidroftalimmidina.

```
        CH
H2C⁄  ⧹C—CH2
  |     |     >N—C6H4.(OCH3)
H2C⧹  ⁄C—CO
        CH
```

Gr. 1 diidroftalide e gr. 1 di p.anisidina vennero disciolti in 20 cc. di alcool e scaldati a ricadere per mezz'ora. Si evaporò la maggior parte dell'alcool e si ebbe così un voluminoso precipitato cristallino in aghetti. Si raccolse alla pompa e si ricristallizzò dall'acido acetico e dalla ligroina. Si ottenne così il composto puro in aghi brillanti fondenti a 150°. All'analisi ha dato:

trov. %: N 5,77.
per $C_{15}H_{15}O_2N$ calc. : 5,81.

Azione del pentacloruro di fosforo sulla $\Delta_{2,6}$-diidroftalide.

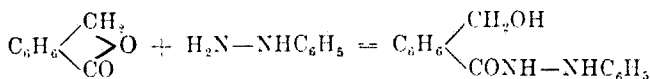
Si mescolò intimamente la idroftalide con pentacloruro di fosforo e si riscaldò a b. m. fino a che cessò lo sviluppo di HCl.

Rimase una massa azzurrognola che si estrasse con benzolo. L'estratto benzolico, fortemente colorato in azzurro, venne evaporato nel vuoto. Lasciò un residuo in cristalli mammellonari, colorati da una sostanza estranea, che fu impossibile eliminare, per il fatto che il prodotto è molto instabile e si decompone rapidamente. Il prodotto fonde non nettamente a circa 90° e fuma all'aria. Reagisce con l'acqua formando la diidroftalide primitiva. Non è stato analizzato non potendosi ottenere puro.

Azione della fenilidrazina sulla $\Delta_{2,6}$-diidroftalide.

Gr. 1 di sostanza e gr. 1 di fenilidrazina vennero mescolati in tubo da saggio. Si ebbe subito una vivace reazione, con svolgimento di calore. La reazione fu completata scaldando per pochi minuti a b. m. Per

raffreddamento il liquido dette una sostanza cristallina che fu ricristallizzata più volte dall'acido acetico. Si ottennero così scagliette cristalline che fusero a 212°. L'analisi di azoto dette risultati concordanti con la formazione di un composto di addizione:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\ \\CO\end{matrix}\right>O + H_2N-NHC_6H_5 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2OH\\ \\CONH-NHC_6H_5\end{matrix}\right.$$

analogamente al composto ottenuto per la ftalide da Wislicenus e da Meyer e Saul. Ciò è confermato anche dal comportamento: infatti il composto si scioglie in H_2SO_4 concentrato con colorazione gialla e la soluzione dà con cloruro ferrico una colorazione rossastra che passa poi al verde, e per aggiunta di acqua al giallo.

Analisi:

trov. %: N 11.18.

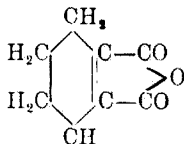
per $C_{14}H_{16}N_2O_2$ calc. : 11,4 .

Napoli. — Istituto di Chimica Organica e Farmaceutica della R. Università.

MAZZA F. P. e CREMONA Anna. — Riduzione catalitica delle anidridi idroftaliche. - III. Riduzione dell'anidride Δ_1-tetraidroftalica.

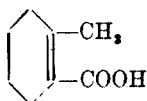
In due note precedenti si è visto come per riduzione catalitica delle anidridi Δ_2-tetraidroftalica e $\Delta_{2,6}$-diidroftalica si arriva rispettivamente alla Δ_6-tetraidroftalide ed alla $\Delta_{2,6}$-diidroftalide (1).

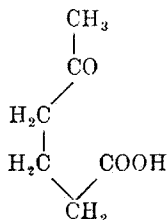
Scopo del presente lavoro è l'estensione della riduzione all'anidride Δ_1-tetraidroftalica:

$$\begin{matrix} & CH_2 & & \\ H_2C & & C-CO & \\ & & & >O \\ H_2C & & C-CO & \\ & CH & & \end{matrix}$$

(1) *F. P. Mazza* e *G. Di Mase; F. P. Mazza* e *A. Calò*.

Abbiamo ottenuto, facendo passare i vapori di questo composto assieme ad idrogeno sul nichel scaldato a 300°, un composto cristallino di composizione concordante con la formula di una tetraidroftalide. Questo composto si saponifica facilmente per azione delle soluzioni di idrati alcalini, assai difficilmente per azione di quelle di carbonati alcalini. Fornisce così il sale di un ossiacido, il quale, liberato, corrisponde all'analisi ad un acido tetraidro-metilol-benzoico, e che presenta una spiccata tendenza ad anidrificarsi.

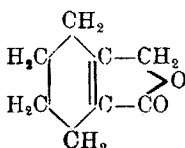
La presenza del nucleo ftalidico venne dimostrata al solito, per riduzione a trans-esaidroftalide per azione del sodio in soluzione amilica bollente. Restava da assicurarsi che il doppio legame in Δ_1 non avesse subito trasposizioni. Abbiamo, a tal uopo, ridotto la tetraidroftalide con acido iodidrico e fosforo all'ebollizione, e ci è stato possibile ottenere in tal modo un acido tetraidrotoluico, che abbiamo riconosciuto identico con un acido che fu ritenuto da Sernoff [2] rispondere alla struttura con un doppio legame in Δ_6, mentre da Kay e W. A. Perkin [3] venne dimostrato essere acido Δ_1-tetraidrotoluico:

—CH_3
—COOH

Per ulteriore conferma, abbiamo eseguita l'ossidazione permanganica del nostro acido tetraidrotoluico, e l'ossidazione ha portato ad acido γ-acetobutirrico:

CH_3
CO
H_2C
H_2C COOH
CH_2

confermando assolutamente l'identità del nostro composto con quello di Perkin.

([2]) Ber., 32, 1711. ([3]) Chem. Soc., 87, 1066.

Possiamo quindi assegnare al prodotto di riduzione dell'anidride Δ_1-tetraidroftalica la struttura di una Δ_1-tetraidroftalide:

```
        CH2
 H2C /    \ C—CH2
    |      ||     >O
 H2C \    / C—CO
        CH2
```

In quanto alle reazioni di questo composto, sono analoghe a quelle che presentano le altre idroftalidi precedentemente descritte.

PARTE SPERIMENTALE.

Δ_1-tetraidroftalide.

L'anidride Δ_1-tetraidroftalica da noi impiegata venne preparata col metodo di Bayer ([1]). Fondeva a 73-74°.

La riduzione venne eseguita come per le altre anidridi. Solo che, data la maggiore volatilità dell'anidride, la riduzione avviene più facilmente e con rendimento migliore.

Il prodotto della idrogenazione venne disciolto in etere, la soluzione eterea lavata con Na_2CO_3 al 10 %, separata, essiccata su $CaCl_2$ ed evaporata. Il residuo, costituito da una massa cristallina giallognola, venne distillato nel vuoto. La frazione principale passò a 183° sotto 43 mm. Il distillato venne finalmente cristallizzato dalla ligroina e poi dall'alcool.

Si ottiene una bella sostanza in prismetti incolori untuosi di odore penetrante, alquanto mentaceo, e simile a quello della pinacolina. Fonde a 65-66°. È pochissimo solubile in acqua e ligroina, solubile in etere, alcool, acido acetico e benzolo.

trov. %: C 69,45; H 7,30.

per $C_8H_{10}O_2$ calc. : 69,50; 7,24.

Il peso molecolare venne determinato per crioscopia in acido acetico e benzolo. Si trovò rispettivamente 136,8 e 138,5. Calcolato 138.

([1]) *Bayer*, A., 258, 200.

Acido Δ_1-tetraidro-o-metilol-benzoico.

La ftalide venne disciolta a b. m. nella quantità calcolata di NaOH al 10 %, e poi la soluzione raffreddata con ghiaccio, venne acidificata cautamente con H_2SO_4 diluito. Si ottenne così appena un lieve precipitato. Si estrasse allora il liquido con etere, e l'estratto etereo evaporato nel vuoto, abbandonò un residuo oleoso. Questo olio venne disciolto in alcool e la soluzione venne addizionata di 3 voi. di etere di petrolio. Dopo qualche tempo si separarono aghetti sericei finissimi dell'ossiacido, che vennero raccolti alla pompa e lavati con etere di petrolio. F. 85°. Il composto ha una grandissima tendenza ad anidrificarsi trasformandosi nella ftalide: ciò si compie spontaneamente dopo pochi giorni.

Venne analizzato il sale argentico:

trov. %: Ag 41,10.
calc. : 41,07.

Trans-esaidroftalide.

La riduzione ed il riconoscimento vennero eseguiti in modo identico a quello descritto nella prima nota.

Acido Δ_1-tetraidro-o-metil-benzoico (Δ_1-tetraidrotoluico).

Venne preparato nel modo solito. Cristallizzato dall'etere di petrolio, fondeva a 80°.

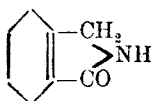
trov. %: C 68,60; H 8,55.
calc. : 68,58; 8,57.

Ossidazione permanganica.

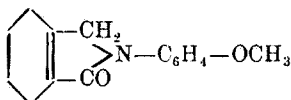
Gr. 2 di acido tetraidrotoluico vennero trattati raffreddando con ghiaccio con una soluzione di $KMnO_4$ N/10, fino a colorazione rosea. Si scolorò l'eccesso di permanganato con alcool metilico, si filtrò, ed il filtrato fondè evaporato a b. m. Il residuo oleoso emanante un forte odore di acidi grassi è stato ripreso con poca acqua e trattato

con soluzione acetica di semicarbazide. Si è separata così una massa di aghetti cristallini che si è raccolta alla pompa e si è ricristallizzata dall'alcool. Questo composto fondeva a 170° dec. ed aveva proprietà identiche al semicarbazone dell'acido γ-acetobutirrico.

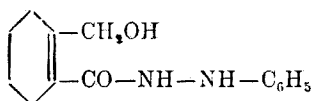
Δ_1-tetraidroftalimmidina.

$$C_6H_8{<}\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}{>}NH$$

Cristallizzata dal benzolo fonde a 164°.

P-metossi-fenil-Δ_1-tetraidroftaiimmidina.

$$C_6H_8{<}\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}{>}N-C_6H_4-OCH_3$$

Cristallizzata dall'alcool fonde a 105°.

Composto di addizione con la fenilidrazina.

$$C_6H_8{<}\begin{matrix}CH_2OH\\CO-NH-NH-C_6H_5\end{matrix}$$

Cristallizzato dall'alcool fonde a 115°.

Napoli. — Istituto di Chimica Organica e Farmaceutica della R. Università.

CIUSA R. e GRILLO G. — **Sui composti mercurici del furano e pirrolo.**

Come è noto, dalle ricerche di Volhard ([1]), Steinkpf ([2]), Dimroth ([3]), Denigè ([4]), Paolini ([5]), Schwarb ([6]), Elleston ([7]), il tiofene e derivati possono essere mercuriati ancora più facilmente dei corrispondenti composti benzolici: data la grande e ben nota analogia esistente fra tiofene furano e pirrolo era naturale prevedere che anche questi ultimi due composti e derivati potessero ugualmente mercuriati.

Ricerche in proposito, per quanto è a nostra conoscenza non erano state istituite per il furano e derivati. Per il pirrolo invece si sa che Anderson ([8]) ha ottenuto un composto fra cloruro mercurico e pirrolo, che aveva considerato come un composto d'addizione. Più recentemente R. Willstätter accenna ai composti che si ottengono dai pirroli con cloruro mercurico ed esprime l'idea che si tratti di derivati mercurici ([9]). Inoltre Kattnitz ([10]) e G. Plancher ([11]) si sono occupati dei derivati mercurici del fenilpirrolo e H. Fischer per ultimo ha chiarito la composizione dei composti che si ottengono in soluzione acetica fra pirrolo e cloruro mercurico ([12]). In questo lavoro si trovano ulteriori dati bibliografici sull'argomento.

Come risulta dalle nostre esperienze, il furano a contatto dell'acetato mercurioo fornisce immediatamente il tetraacetato di tetramercuriofurano I, che per azione del cloruro sodico può essere trasformato

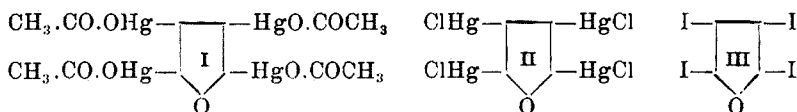
([1]) Ann., **267**, 176. ([2]) Ann., **403**, 50; **424**, 32; **430**, 1922. ([3]) Ber., **21**, 2154; **32**, 758. ([4]) Compt. Rend., **120**, 628; Bull., **15**, 1064. ([5]) Questa Gazzetta, **45**, II, 385. ([6]) Ber., **35**, 2033. ([7]) J. Soc. Chem. Ind. **31**, 10. ([8]) Ann., **105**, 356. ([9]) Ann., **385**, 188. ([10]) Journ. f. Pract. chem., n. F., **6**, 136. ([11]) *G. Plancher* e *G. Rossi*, questa Gazzetta, **55**, 61. ([12]) Le nostre ricerche erano già in corso quando comparve la Nota di *H. Fischer*, H. Zeits. f. f. Chem., **148**, 156. Un accenno alle nostre ricerche sui composti mercurici del furano e pirrolo, si può leggere nella Nota di uno di noi (*Ciusa*): « Su alcune sostanze analoghe alla grafite », Gazz. Chim., **55**, 385.

Assieme al Dott. Neggiani, uno di noi (Ciusa), si è occupato del composto di Anderson. I risultati di tali esperienze si possono così riassumere: aggiungendo a soluzioni acquose assai diluite di pirrolo (una molecola) una soluzione acquosa e molto diluita di sublimato (due molecole), si ha un precipitato bianco insolubile che imbrunisce col tempo e che all'analisi dà i seguenti numeri: % Hg 71,11, 71,36, 71,20;

nel tetracloruro corrispondente II da questo con iodio si arriva al tetraiodofurano III.

$CH_3.CO.OHg$—‾‾‾—$HgO.COCH_3$ $ClHg$—‾‾‾—$HgCl$ I—‾‾‾—I

$CH_3.CO.OHg$—\I/—$HgO.COCH_3$ $ClHg$—\II/—$HgCl$ I—\III/—I

O O O

Il tetraacetato di tetramercuriofurano per azione della potassa si trasforma in una polvere grigia che allo stato secco è assai esplosiva. Scaldata nel tubicino esplode a 210°, è invece poco sensibile agli urti. Anche l'acido piromucico in soluzione acquosa reagisce immediatamente coll'acetato mercurico svolgendo quantità maggiori o minori di anidride carbonica. Il precipitato che si ottiene è un miscuglio di diversi composti mercuriati, fra i quali vi è certamente il tetraacetato di tetramercuriofurano. Facendo agire infatti sul precipitato grezzo l' iodio in soin soluzione di ioduro potassico si riesce ad isolare dal miscuglio della reazione il tetraiodofurano. Lo stesso precipitato trattato con potassa dà origine ad una polvere grigia assai esplosiva in tutto simile a quella ottenuta per azione della potassa sull'acetato di tetramercuriofurano ([13]).

In modo perfettamente analogo al furano, dal pirrolo per azione dell'acetato mercurico si ottiene colla massima facilità il tetraacetato di di tetramercuriopirrolo IV, da questo con cloruro sodico si ha il tetracloruro V, e finalmente con iodio e ioduro potassico il tetraiodopirrolo VI.

Cl 18,61. 19,16, 19,62; N 1,87 che coincidono assai bene con quelli richiesti dalla formola di H. Fischer per la quale si calcola:

$$(C_4H_4N)_2Hg(HgCl_2)_4Hg: 70.65; Cl\ 19,98; N\ 1,97.$$

Dal modo come il composto si comporta per azione della potassa e dello ioduro potassico si potè stabilire che un atomo di mercurio ha una funzione differente dagli altri. ([13]) In una prima serie di esperienze che non abbiamo potuto ulteriormente riprodurre, si ebbe un abbondante svolgimento di anidride carbonica colla formazione di un precipitato bianco polverulento, e che fu purificato sciogliendolo in acido acetico e riprecipitandolo con alcool. All'analisi diede numeri che concordono con quelli richiesti da un monoacetato di monomercuriofurano:

trov. %: C 21,70; H 2,20; Hg 61,75.

per $C_4H_3O.HgC_2H_3O_2$ calc. : 22,08; 1,84; 61,34.

La sostanza carbonizza senza fondere.

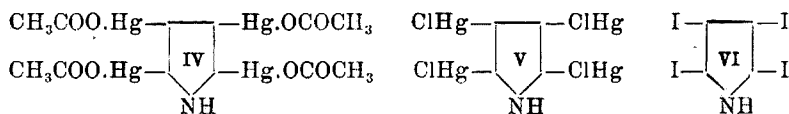
Fatto digerire con soluzione di cloruro sodico, questo acetato si è potuto trasformare nel corrispondente cloruro:

trov. %: Hg 65,77 : Cl 12,37.

per $C_4H_3O.HgCl$ calc. : 66,18; 11,71.

$$CH_3COO.Hg—\overset{}{\boxed{IV}}—Hg.OCOCH_3 \quad ClHg—\boxed{V}—ClHg \quad I—\boxed{VI}—I$$

$$CH_3COO.Hg—\quad —Hg.OCOCH_3 \quad ClHg— \quad —ClHg \quad I— \quad —I$$

NH NH NH

Queste ricerche che aumentano le nostre conoscenze sulla analogia esistente fra il tiofene furano e pirrolo, saranno continuate.

PARTE SPERIMENTALE.

Tetracetato di tetramercuriofurano.

Il furano viene assorbito dalla soluzione di acetato mercurico anche allo stato di vapore: per ottenere il tetraacetato abbiamo aggiunto ad una soluzione di gr. 50 di acetato mercurico in 200 cc. di acqua gr. 2,6 di furano, agitando poi il tutto energicamente per alcuni minuti. Dal miscuglio, che si riscalda spontaneamente, si separa quasi subito un precipitato bianco, abbondante, che aumenta col riposo.

Dopo alcune ore il precipitato viene raccolto su filtro, lavato accuratamente con acqua e cristallizzato dall'acido acetico glaciale. Si ottiene così una sostanza bianca sotto forma di aghetti pochissimo solubili nei diversi solventi, un poco solubili all'ebollizione nell'acido acetico. Questa sostanza imbrunisce alla luce e scaldata si scompone a 226-228°:

trov. %: Hg 72,87; 72,99.

per $C_4O(HgC_2H_3O_2)_4$ calc. : 72,78.

Stemperando in un mortaio questo tetraacetato con potassa al 50 % si ha una polvere grigia. Lavata per decantazione prima e sul filtro poi con acqua, fu seccata nel vuoto su acido solforico. Scaldata su una lastra di ferro diventa prima bianca e poi esplode con violenza. Punto di esplosione 210°.

Tetracloruro di tetramercuriofurano.

Si ottiene facendo digerire a b. m. per un'ora gr. 5 di tetraacetato in 50 cc. di una soluzione di cloruro sodico al 2 %. La sostanza non si scioglie, ma cambia lentamente d'aspetto, diventando più leggera. Dopo raffreddamento si filtra ed il precipitato lavato con acqua viene seccato nel vuoto su acido solforico. Si ha così una polvere bianca cristallina, insolubile nei vari solventi organici ed in acqua. Per riscaldamento si scompone a 235°.

trov. %: Hg 78,65.

per $C_4O(HgCl)_4$ calc. : 79,24.

Tetraiodofurano.

Si ottiene nel seguente modo:

Gr. 10 di tetracloruro finamente polverizzato si agitano per un'ora con una soluzione di gr. 10 di iodio e gr. 20 di ioduro potassico. Il tetraiodofurano formatosi viene raccolto su un filtro, lavato con soluzione di ioduro potassico ed acqua e, dopo seccato, cristallizzato da un miscuglio di solfuro di carbonio ed etere di petrolio. Si ottengono così dei magnifici aghi lunghi trasparenti, assai solubili anche a freddo nei diversi solventi organici ad eccezione dell'etere di petrolio nel quale sono meno solubili, insolubili in acqua.

trov. %: I 88,76.

per C_4OI_4 calc. : 88,81.

Fonde a 165° ed a 262° si scompone violentemente ([14]).

Come si disse nella parte generale, l'acido piromucico reagisce immediatamente coll'acetato mercurico svolgendo maggiori o minori quantità di anidride carbonica. Mentre in una prima serie di esperienze che non siamo riusciti a riprodurre abbiamo potuto isolare l'acetato di monomercurio furano (vedi nota a pag. 3) in seguito con acido piromucico di diversa provenienza il prodotto ottenuto per azione dell'acetato di mercurio si è dimostrato un miscuglio complicato di diversi corpi.

Una soluzione acquosa di gr. 27,7 di acetato mercurico (1 mol.), viene aggiunta lentamente e continuamente agitando ad una soluzione acquosa e diluita di gr. 8 di acido piromucico (1 mol.). Si forma immediatamente un precipitato con svolgimento di anidride carbonica. Questo precipitato lavato a fondo con acqua e seccato sino a peso costante contiene per cento parti.

C 18,66; H 1,36; Hg 63,74.

Purificato sciogliendolo in acido acetico e precipitandolo con alcool assoluto, dà all'analisi, dopo lavato e seccato nel vuoto sino a peso costante.

C 14,03; H 1,99; Hg 66,30.

col rapporto C: Hg = 7,2.

([14]) **Il punto di fusione di 145° cfr. questa Gazzetta, 55, 389, è un errore.**

Questo prodotto così purificato stemperato con potassa al 50 % imbrunisce e si trasforma in una sostanza polverulenta insolubile in tutti i solventi, esplosiva.

All'analisi dimostra contenere meno mercurio di quello che si richiede per un tetraidrato di tetramercuriofurano, pur essendo egualmente esplosivo come quello che si ottiene dal tetraacetato di tetramercuriofurano:

trov. %: C 5,64; H 0,64; Hg 81,20.
per $C_4O(HgOH)_4$ calc. : 5,02; 0,43; 84,8.

Un campione di sostanza esplosiva — da prodotti non purificati — e che conteneva 82,62 % di mercurio, scaldato con precauzione sino a diventar bianco, conteneva ancora 71,02 di Hg. La sostanza bianca così ottenuta è assai più esplosiva.

Furono saggiati sotto il punto di vista dell'esplosività alcuni altri idrati di derivati mercurici, scaldandoli direttamente su lamina di ferro. Deflagra un poco soltanto l'idrato di p.mercurio-anilina. Così pure deflagra il composto ottenuto dall'acido carbopirrolico trattato allo stesso modo dell'acido piromucico ([15]). Anche il composto giallo che si ottiene per azione degli alcali sul tetraacetato di tetramercuriopirrolo deflagra debolmente.

Una prova che nel precipitato grezzo, ottenuto da acido piromucico ed acetato di mercurio, sia contenuto, assieme ad altre sostanze mercuriate, il tetraacetato di tetramercuriofurano risulta dall'azione dello iodio in soluzione di ioduro potassico.

Gr. 10 del precipitato grezzo furono trattati con soluzione di iodio in ioduro di potassio fino a che lo iodio non veniva più assorbito.

Il miscuglio della reazione, lasciata a sè per alcune ore, fu estratto con etere e l'etere lavato successivamente con soluzione di tiosolfato e con acqua e poi seccato con cloruro di calcio. La soluzione eterea, che già alla luce diffusa si colora in rosso bruno, per iodio che si mette in libertà, fu concentrata a b. m. Si nota distintamente un odore penetrante che riempie tutta la stanza di lavoro, che passa coll'etere distillato e che ricorda quello dell'ioduro di fenile. Il liquido rimasto, sottoposto alla distillazione frazionata si scompone mettendo in libertà iodio, ed i liquidi distillati assai presto si rapprendono in una massa rossobruna per iodio libero.

Abbandonando a sè l'estratto etereo o meglio aggiungendo etere di petrolio, ti separa una sostanza bianca cristallina che fu ricristallizzata

([15]) L'acido carbopirrolico trattato con acetato mercurico dà origine ad una gelatina consistente, completamente trasparente.

sciogliendola in etere e riprecipitandola cautamente con etere di petrolio. Seccata nel vuoto ed al buio, dà all'analisi dei numeri che concordano con quelli richiesti da un tetraiodofurano.

trov. %: C 8,58; H 0,23; I 89,95; 88,43; 88,35,
per C_4OI_4 calc. : 8,39; 0,00; 88,81.

Questo tetraiodofurano fonde a 165°, a 262° si scompone violentemente mettendo in libertà iodio, solubilissimo in tutti i solventi, insolubile in acqua poco solubile in etere di petrolio. Non è attaccato nè dall'acido solforico concentrato, nè dall'acido cloridrico, nè dalla potassa. Riscaldato cautamente, sublima. Alla luce si altera, ed è identico a quello ottenuto dal tetraacetato di tetramercuriofurano.

Dalle acque madri per concentrazione, e per aggiunta ulteriore di etere di etere di petrolio, si separano ancora dei cristalli incolori fondenti a 164-165° è che all'analisi dimostrano di essere tetraiodo furano puro.

trov. %: C 8,99; H 0,17; I 88,34.
per C_4OI_4 calc. : 8,39; 0,00; 88,81.

Dalle acque madri per ulteriore trattamento non si riesce ad avere alcun altro prodotto cristallino.

Il rendimento in tetraiodofurano è buono.

Tetraacetato di tetramercurio pirrolo.

Gr. 15 di acetato mercurico si sciolgono in 60 cc. di acqua ed alla soluzione si aggiunge un gr. di pirrolo; il miscuglio, che si riscalda alquanto spontaneamente viene agitato per alcuni minuti energicamente. Si separa immediatamente un precipitato bianco cristallino, la cui quantità aumenta per aggiunta di piccola quantità di ammoniaca.

Il tetraacetato così ottenuto scaldato carbonizza senza fondere ed è insolubile nei comuni solventi.

trov. %: Hg 72,92; N 1,44.
per $C_4NH(HgC_2H_3O_2)_4$ calc. : 72,84; 1,28.

Tetracloruro di tetramercurio pirrolo.

Si prepara come il corrispondente derivato furanico. Polvere bianca cristallina, insolubile nei vari solventi, e che conservata annerisce. Carbonizza senza fondere.

trov. %: Cl 13,57.
per $C_4NH(HgCl$ calc. : 14,08.

Tetraiodopirrolo.

Gr. 10 di tetracloruro secco e finamente polverizzato vengono aggiunti ad una soluzione di gr. 10 di iodio e gr. 20 di ioduro potassico ed il miscuglio agitato per due ore.

Il precipitato viene lavato con una soluzione di ioduro potassico e dopo seccato su carta da filtro, cristallizzato dall'alcool diluito; fonde a 145°.

trov. %: I 88,90.
per C_4HNI_4 calc. : 88,96.

Bari. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università. Novembre 1926.

GARINO Mario e BOIDI Stefano. — Azione del cloruro di carbonile sul pinene.

In un precedente lavoro [1] si era studiata l'azione del cloruro di solforile sul pinene e si era arrivati alla preparazione del dicloropinano:

$$C_{10}H_{16} + SO_2Cl_2 = C_{10}H_{16}Cl_2 + SO_2.$$

Si volle allora provare l'azione del cloruro di carbonile pensando che se fosse avvenuta una reazione consimile era molto interessante vedere se il gruppo CO, svolgendosi allo stato nascente, fosse capace di aggredire la molecola del pinene e in questo caso vedere dove andava a fissarsi.

Ottenuto del pinene in uno stato di soddisfacente purezza dalla distillazione frazionata dell'essenza di trementina, si pose in contatto con quantità variabili di cloruro di carbonile in diverse condizioni di temperatura (da — 20° a + 80°) e di pressione (da 1 fino a 2 atmosfere), ma i risultati non mutarono di molto.

Si ottenne sempre una soluzione omogenea che distillata dopo uno o anche più giorni svolgeva fosgene dapprima e pinene poi, lasciando come residuo un liquido bruno il cui odore ricordava quello della canfora.

[1] Questa Gazzetta, 54, V, 343 (1924).

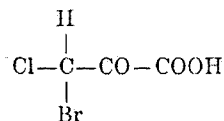
Purificata questa sostanza agitandola con acqua e analizzata dimostrò sempre un contenuto oscillante fra l'11,2 e l'11,9 di cloro %.

Ripetuta la prova su pinene ottenuto puro attraverso alla preparazione del nitroso cloruro di pinene (met. del Wallach) [2] non si ottenne più tale residuo clorurato per cui crediamo di pater concludere che il pinene è un solvente completamente inerte del fosgene e che questo reagisce invece colle impurezze che accompagnano il pinene distillato dall'essenza di trementina.

Genova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

GARINO Mario e BORNATE Giorgina. — Separazione degli antipodi ottici dell'acido cloro-bromopiruvico.

In un precedente lavoro [1] è stata descritta la preparazione della clorobromoiodopiruvina e si è detto come per trattamento con alcali dia luogo alla formazione di un composto che si ha ragione di ritenere sia cloro-bromo-iodo-metano. Questo singolare composto, costituito da una molecola di cinque atomi diversi fra di loro, possiede un carbonio che si può riguardare come il più semplice esempio di carbonio asimmetrico. È evidente l'interesse che può destare la separazione dei due antipodi ottici di questa sostanza, e allora in attesa di averlo preparato in quantità sufficiente per potervi fare le opportune ricerche si era cercato di separare i due isomeri di un termine di passaggio preparato per arrivare alla clorobromoidopiruvina e questo è precisamente l'ac. clorobromopiruvico il cui carbonio asimmetrico è saturato dall'H, dal Cl, dal Br e da una breve catena organica:

```
      H
      |
Cl—C—CO—COOH
      |
      Br
```

(2) A., 246, 251 (1888).

(1) Questa Gazzetta, 52, II, 226 (1922).

Trattandosi di un acido, il metodo scelto per la separazione dei due antipodi ottici fu quello della salificazione con alcaloidi otticamente attivi e furono preparati sali di chinina, cinconina, stricnina e brucina.

Per primo fu tentata la preparazione del sale di chinina mescolando le soluzioni alcooliche di quantità equimolecolari di ac. clorobromopiruvico e di chinina.

Colla lenta evaporazione della quasi totalità del liquido alla temperatura ordinaria si è avuta la formazione di begli aghi lucenti mentre il poco liquido rimasto si colorava fortemente in bruno.

Cercando di purificare questo sale per successive cristallizzazioni si perdevano grandi quantità di materia prima per il formarsi, specialmente se si tentava di concentrare a caldo, di una sostanza peciosa bruna, non più suscettibile di cristallizzare.

Il sale si è dimostrato anche molto instabile e la sua preparazione fu abbandonata.

Le caratteristiche di questo composto sono le seguenti:

Solubile in acqua, solubilissimo in alcool a 95°, poco solubile in etere; aggiungendo etere alla soluzione alcoolica precipita una sostanza bianca composta di una miscela di clorobromopiruvato di chinina e di chinina libera.

Questo sale di chinina incomincia ad ingiallire alla temperatura di 135° e a 250° è completamente nero. La decomposizione avviene senza sviluppo di gas.

Per mezzo delle soluzioni alcooliche all'1 % si è determinato il potere rotatorio che è: $[\alpha]_D^{15} = -115°$.

Sale di cinconina. — Facendo reagire quantità equimolecolari di ac. clorobromopiruvico e di cinconina si ottiene una sostanza peciosa, non cristallizzabile.

Sale di brucina. — Mescolando soluzioni alcooliche calde di quantità equimolecolari di ac. clorobromopiruvico e di stricnina, cristallizza dopo poco tempo un sale pochissimo solubile nei solventi ordinari e meno ancora in miscela di essi. Il solvente migliore si dimostrò l'alcool etilico che ne scioglie circa il 2,3 ‰ alla temperatura di 15°, ma data la difficoltà che presentava la sua purificazione per successive cristallizzazioni per la sua minima solubilità, fu anch'esso abbandonato.

Questo sale comincia ad ingiallire alle temperature di 108° e a 195° è completamente decomposto con svolgimento di gas.

Le sue soluzioni alcooliche al 2 ‰ dimostrano un potere rotatorio $[\alpha]_D^{15} = -37°,5$.

Sale di stricnina, — Mescolando a poco per volta e a moderata temperatura soluzioni alcooliche equimolecolari di ac. cloro-bromo-piruvico e di stricnina si ottiene un sale facilmente cristallizzabile.

Scaldato a 150° comincia ad imbrunire e a 185° è completamente decomposto con svolgimento di gas.

Nell'alcool etilico si scioglie sino a circa 12 % a 15°, nel cloroformio al 20 %, nell'etere all'1 % e nell'acqua all'1,75 %, la solubilità aumenta sensibilmente coll'aumentare della temperatura ciò che rende facile la sua purificazione per cristallizzazione.

Fu subito constatato che il potere rotatorio cambia col solvente adoperato, non solo, ma anche colla concentrazione e si ottennero questi valori per concentrazioni dell' 1 %:

in alcool $[\alpha]_D^{15} = -31,50$

in cloroformio $[\alpha]_D^{15} = -23,5$

in acqua $[\alpha]_D^{15} = -28,0$

Tentativi di separare per cristallizzazione frazionata i due antipodi ottici dalle soluzioni alcooliche e cloroformiche non portarono a risultati concludenti, giacchè le varie frazioni differivano di ben poco nel loro potere rotatorio oppure non differivano affatto.

Cristallizzando soluzioni acquose di questo sale ad una concentrazione dell'1,75 %, e a una temperatura di 10° e poi di 5° si ottennero dei cristalli che appena disciolti (soluz. acquosa all'1 %) dimostrarono un massimo del potere rotatorio uguale a $[\alpha]_D^{15} = -64,3$.

Però la stessa soluzione osservata dopo circa un'ora non mostrava che un potere rotatorio di 43,8 e dopo circa 3 ore di — 30,2.

Il composto racemizza dunque molto velocemente anche alla temperatura ordinaria e ciò ci persuase dell'inutilità di tentare di separare gli antipodi allo stato di purezza.

Del resto in un lavoro che seguirà sarà dimostrata per mezzo della conducibilità elettrica non solo l'instabilità delle molecole di tutti i derivati alogenati dall'ac. piruvico, ma si seguirà da vicino l'alterazione dell'ac. piruvico stesso, che passa come è noto, con molta facilità, nella sua forma enolica e a un prodotto di condensazione.

Tentativi di separare i due isomeri per mezzo delle muffe non approdarono naturalmente a nulla giacchè è certamente maggiore la velocità di racemizzazione di questo composto di quello che non sia la distruzione di uno degli antipodi da parte dei microrganismi.

Genova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

GARINO Mario e DAGNINO Alba. — **Preparazione e proprietà della guaneide piruvica.**

Grandissimo, come è noto, è il numero delle guaneidi sinora ottenuto facendo reagire, in vario modo, la guanidina con gli acidi chetonici.

La letteratura non parla però del prodotto di condensazione fra guanidina e l'ac. piruvico che sarebbe il più semplice degli acidi contenenti un gruppo chetonico, mentre è ormai completa la serie delle rispettive ureidi.

Le ureidi dei diversi acidi alogeno piruvici furono anzi preparate in questo stesso Laboratorio da uno di noi come termini di passaggio per arrivare ad altri composti (1).

I composti di partenza per la preparazione della guaneide piruvica furono l'ac. piruvico, il suo etere etilico e la guanidina.

Per la preparazione del primo si seguì il metodo indicato dal Simon (2) e soltanto attraverso una lunga serie di distillazioni frazionate nel vuoto si potè avere un acido piruvico capace di cristallizzare a + 10°.

L'etere piruvico fu preparato col metodo descritto ancora dal Simon (3) mettendo a contatto l'ac. piruvico puro cristallizzabile con alcool etilico anidro.

La guanidina fu preparata col metodo classico del Volhard (4) partendo dal solfocianato di ammonio e passando attraverso alla preparazione del solfocianato e del carbonato di guanidina per arrivare, per mezzo del trattamento con idrato di bario, alla base libera.

In esperienze preliminari si era fatto reagire la guanidina con quantità variabili di etere piruvico, ossia questo si era adoperato in difetto, in quantità equimolecolare e in quantità doppio molecolare per vedere in quali proporzioni e con quale rendimento reagiva nelle diverse proporzioni.

Si ottenne miglior rendimento facendo reagire due molecole di etere piruvico con una di guanidina; anzi con proporzioni diverse dei componenti non si arrivò mai alla formazione d'una quantità di cristalli tale da poter essere analizzata.

Gr. 30 di guanidina disciolta in cc. 50 di alcool etilico anidro si misero in contatto con gr. 20 d'etere piruvico di recente preparazione

(1) Questa Gazzetta, 52, II, 207 e 226 (1922). (2) Bull. soc. chim., 13, 335 (1893)
(3) Bull. soc. chim., 13, 335 (1893). (4) J. prakt. Chem., 9, 18 (1874).

e si lasciò il tutto in riposo alla temperatura ambiente oscillante fra i 12° e i 15° e in recipiente ben chiuso. Dopo una decina di giorni cominciarono a deporsi i primi cristalli minutissimi e aderenti alle pareti del recipiente stesso.

Un riscaldamento anche di poco superiore ai 40° fa ingiallire il liquido. Insistendo con una temperatura più elevata la soluzione diventa man mano più scura fino ad alterarsi completamente.

Dopo circa 40 giorni il rendimento aveva appena raggiunto il 4 % del teorico; la deposizione dei cristalli continuava ancora ma con una enorme lentezza.

Raccolto il precipitato su filtro fu lavato con etere e sulla sostanza purificata furono fatti i diversi saggi di cui appresso.

A 122° fonde imbrunendo e alterandosi senza sviluppo di gas.

L'etere di petrolio e l'acetone non lo sciolgono affatto, l'etere ne scioglie quantità minime, il tetracloruro di carbonio ne scioglie circa l'1 %, il cloroformio il 2 %, l'alcool metilico e l'etilico circa il 5 % a 15° circa il 15 % a 60°; l'acqua alquanto di più. Si può ricristallizzare sciogliendolo in questi ultimi solventi a caldo e lasciando raffreddare la soluzione. Dalle soluzioni acquose una certa quantità viene però perduta per alterazione.

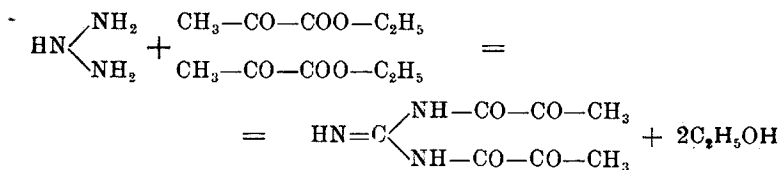
L'analisi elementare ha dato i seguenti risultati:

trov. %: C 41,97; H 4,68; N 21,03.

per $C_7H_9O_4N_3$ calc. : 42,21; 4,52; 21,105.

Dalla composizione centesimale di questo composto si può dedurre che si è formato dalla condensazione d'una molecola di guanidina con due d'etere piruvico:

$$HN\langle{NH_2 \atop NH_2} + {CH_3-CO-COO-C_2H_5 \atop CH_3-CO-COO-C_2H_5} =$$

$$= HN{=}C\langle{NH-CO-CO-CH_3 \atop NH-CO-CO-CH_3} + 2C_2H_5OH$$

In susseguenti ricerche si tenterà di arrivare alla preparazione degli eteri degli acidi alogeno-piruvici e delle rispettive guaneidi.

Genova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 96-39).

BRUNETTI Rita. — Ricerche röntgenografiche per l'identificazione dell'elemento a numero atomico 61 (Florenzio).

Premesse teoriche. — Secondo la classificazione di Bohr-Stoner ([1]), le terre (tav. I) rare hanno, come gli altri elementi del 5° periodo, i livelli energetici K, L, M completi rispettivamente con 2, 8, 18 elettroni, differiscono dagli altri invece per avere i livelli O e P stabilmente imperfetti con 9 e 2 elettroni rispettivamente e insieme il gruppo interno N in via di formazione. Precisamente: N_{411} e N_{421} hanno 2 elettroni ciascuno, N_{422} e N_{432} 4 elettroni, N_{433} 6 elettroni e gli ultimi due livelli N_{443} N_{444}, vuoti al lantanio (Z = 57), si vanno ricoprendo di elettroni al crescere del numero atomico da cerio (Z = 58) a lutezio (Z = 71), pel quale il gruppo N è già perfetto contenendo 6 elettroni in N_{443} e 8 in N_{444}. Se la formazione di questi due livelli è il carattere distintivo delle terre rare, esse sono 13 e cioè: 58 Ce, 59 Pr, 60 Nd, 61 —, 62 Sa, 63 Eu, 64 Gd, 65 Tb, 66 Dy, 67 Ho, 68 Er, 69 Tu, 70 Yb.

Le terre rare non hanno omologhi in altra parte della tavola periodica (tav. 2). Nel 3° periodo i 7 elementi da scandio (Z = 21) a nickel (Z = 28) hanno le orbite M_{332}, M_{333} in formazione. Nel 4°, per gli elementi da stronzio (Z = 38) a palladio (Z = 46), sono in formazione le orbite N_{432} e N_{433}. Nel 5° periodo presso il lantanio e poi negli elementi da lutezio (Z = 71) a platino (Z = 78) sono in via di completarsi le orbite O_{532}, O_{533}.

I livelli che si perfezionano in questi tre casi hanno gli stessi numeri quantici azimutale e interno (32) e (33): essi sono sempre i penultimi della struttura complessiva. I due fatti stabiliscono una omologia fra gli elementi successivi dei tre gruppi citati appartenenti al 3°, 4° e 5° periodo; il secondo in particolare indica che per aggiunta di un elettrone alla struttura, le variazioni di proprietà chimiche non saranno così profonde come quelle che si presentano quando l'elettrone aggiunto è superficiale. L'omologia supposta dal Bohr su queste basi è pienamente confermata dalle scoperte di elementi nuovi, quali hafnio (Z = 72) nei minerali contenenti zirconio (4° periodo, Z = 40), renio e masurio (Z = 43, 4° periodo, Z = 75, 5° periodo rispettivamente) in quelli contenenti manganese (Z = 25, 3° periodo).

I livelli in formazione delle terre rare hanno numeri quantici azimutale e interno diversi dai precedenti (4,3) e (4,4) e sono molto più profondi rispetto alla superficie dell'atomo. L'aggiunta in essi di un elet-

([1]) Phil. Mag., 48, 719 (1924).

trone produce variazioni chimiche ancora più tenui di quelle che si notano già nelle serie d'elementi citate.

La mancanza di omologhi conosciuti delle terre rare e le minime differenze del carattere chimico che le distinguono, rendono ragionevole la ricerca dell'unica terra rara mancante alla serie, fra minerali in cui le terre rare si trovano mescolate in abbondanza.

Le ricerche del 61, come conferma di queste previsioni fornite dalla struttura atomica proposta dal Bohr, aveva tanto più interesse in quanto Prandtl e Grimm, in seguito a ricerche sfortunate di questo elemento fra le terre rare, avevano proposto una revisione totale della tavola periodica per cui il 61 diveniva un omologo del manganese e degli elementi 43 e 75.

Il lavoro condotto dai Sigg. L. Rolla e L. Fernandes e da chi scrive rivelando il 61 nella monazite brasiliana, dimostra una volta di più la bontà delle basi teoriche su cui è fondato il sistema strutturale atomico del Bohr.

Rimando per la parte chimica della ricerca ai lavori dei Signori Rolla e Fernandes pubblicati in questo giornale. Quì mi limito a esporre le ragioni che mi hanno guidato nella scelta del metodo di identificazione del 61 e a fare di esso la descrizione dettagliata. Seguirà un esame dei lavori fin quì pubblicati sull'argomento nel 1926.

La scelta del metodo di ricerca. — Eseguire la ricerca röntgenografica direttamente sopra il minerale non era certo consigliabile dopo i lavori senza successo condotti per questa via e pubblicati già prima del 1924. D'altra parte la quantità di materiale frazionato disponibile in cui era da supporre concentrato l'elemento 61 è sempre (1924-1926) stata molto piccola. La ricerca per emissione di radiazioni **K** o L caratteristiche del 61 parve troppo poco economica per poter condurre sicuramente a risultato positivo, prima che fosse finita tutta la sostanza preparata. Tanto più che se, come si riteneva, ci si fosse trovati di fronte a frazioni infinitesime dell'elemento cercato nelle miscele ottenute per via chimica, la tecnica ordinaria per la produzione di spettri **K** o L avrebbe dovuto essere complicata da manovre speciali atte a garantire sempre notevole materiale all'anticatodo del tubo radiogeno durante le lunghe esposizioni.

Già il Coster nel suo lavoro metodico sugli spettri L delle terre rare ([2]), condotto con materiale in abbondanza e puro, mette in evidenza difficoltà gravi che ha incontrato per mantenere il materiale in esame al suo posto ed eliminare la presenza di impurità proprie del dispositivo di eccitazione.

([2]) Phil. Mag., **43**, 1070 (1922) e **44**, 5 (1922).

Nel caso specifico della ricerca delle righe L_α e L_β del 61, oltre il secondo ordine delle radiazioni del tungsteno projettato durante il funzionamento del tubo dal filamento catodico, possono portare apparenze ingannatrici traccie di terre come cerio e lantanio che nel materiale frazionato siano rimaste in forma di impurezze dell'ordine della quantità di 61 supposta presente [3].

Parve quindi da principio meno pericolosa la misura delle energie dei livelli K degli elementi contenuti nel materiale da esaminare e quindi suscettibile di successo e di sicura convinzione.

Quando un fascio monocromatico di raggi X traversa uno strato materiale subisce assorbimento il cui coefficiente atomico α è funzione della frequenza ν della radiazione incidente e del numero atomico Z dell'elemento:

$$\alpha = C \frac{Z^4}{\nu^3}$$

Quando ν cresce, α diminuisce; C rimane costante fino a che ν non abbia raggiunto un valore critico ν_0. Questo è il valore ν_0, per cui il quanto $h\nu_0$ della radiazione incidente eguaglia l'energia necessaria a strappare un elettrone da una delle orbite dell'atomo che assorbe. ν_0 rappresenta cioè la frequenza limite di una serie X di emissione (salto dell'elettrone da uno stato quantico interno dell'atomo all'infinito). C allora subisce una brusca variazione e riprende in seguito, col valore raggiunto, la sua costanza.

Questo, su una lastra su cui pervengono radiazioni dello spettro continuo, si presenta come una discontinuità netta un annerimento con la parte più debole verso le lunghezze d'onda minori.

Su un fondo continuo che comprenda una vasta regione spettrale, per ogni atomo che assorbe, si debbono notare tante discontinuità o limiti quanti sono i livelli d'energia che esso contiene.

La discontinuità delle orbite M, N, ecc. anche per atomi pesanti richiedono particolari condizioni sperimentali per essere ottenute. Le discontinuità L, nel mio caso più facilmente accessibili, hanno tuttavia il torto di essere multiple. La molteplicità complicata del numero d'atomi presenti nella miscela da esaminare è parsa una volta di più condizione sperimentale da evitare. Rimanevano dunque i livelli K.

Ogni atomo ne posside uno solo, la cui frequenza critica giace in regione spettrale assai lontana da quella degli altri livelli. Fra le fre-

[3] A questo proposito vedere anche il lavoro di *Hopkins*, *Harris* e *Yntema*, Journ. of Am. Chem. Soc., 48, 1594 (1926) e quello di *Prandtl* e *Grimm*, Zt. f. Angew. Chemie, 39, 1333 (1926).

quenze dei limiti K di elementi successivi è rigorosamente soddisfatta la relazione lineare del Moseley:

$$\sqrt{\nu} = a(Z-b)$$

(ove a e b sono costanti) che rappresenta una relazione univoca fra freqnenze dei limiti K e numeri atomici, Z, degli elementi.

La discontinuità K del 61 giace quindi fra quelle di neodimio ($Z = 60$) e samario ($Z = 62$). La regione spettrale da esaminare è dunque quella in cui cadono i due limiti degli elementi citati, con cui trovasi mescolato il 61.

Per essa i preparati fotografici non sono molto sensibili in quanto le radiazioni di questa regione hanno piccolo coefficiente d'assorbimento. Per ottenere con esposizioni di lunghezza ragionevole a fenditura sottile impressioni fotografiche sufficienti all'esame proposto, parve quindi preferibile, anche indipendentemente da ragioni chimiche, fra le due frazioni di coda contenenti l'una in prevalenza samario, l'altra in prevalenza neodimio, scegliere la prima. La regione spettrale da esaminare sarebbe infatti così riuscita più intensa a parità di irradiazione, che con eguale spessore di frazione neodimica, la piccola quantità di neodimio, tuttavia presente nella frazione samarica, dando poca noia.

Sensibilità del metodo. — Essa non è molto grande nella regione spettrale dove giace il limite dell'elemento a numero atomico 61. Pel neodimio noi possiamo calcolare la variazione del coefficiente d'assorbimento atomico al passaggio della banda K:

$$\alpha - \alpha' = 0,5 \; 10^{30} \frac{Z^4}{\nu^3} = 0,55 \; 10^{-20}$$

Se I_1 è l'intensità della radiazione prima della banda (λ brevi), I_2 quella dopo, si avrà:

$$I_1 = I_0 e^{-\alpha R} \qquad I_2 = I_0 e^{-\alpha' R}$$

ove I_0 è supposto costante nelle due regioni e R rappresenta il numero di atomi lungo la strada della radiazione:

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{(\alpha' - \alpha) R} = e^{0,55 \; 10^{-20} R}$$

Ora $R = \frac{c \times 6,06 \text{ e } 10^{23}}{A}$, ove c è il numero di grammi della sostanza in 1 cm.² dello spessore dello strato assorbente, $6,06 \; 10^{23}$ il numero di Avogadro e A il peso atomico. Se $A = 144$, $c = 0,001$ gr.

$$R = 4,2 \; 10^{18}$$

allora $R(\alpha'-\alpha) = 0{,}023$, e:

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{0,023} = 1{,}023 \qquad \frac{I_1 - I_2}{I_2} = \frac{2{,}3}{100}$$

Il salto relativo d'intensità è dunque per 0,001 gr./cm.² di 2,3 %. Se a occhio non fosse comodamente rilevabile, un fotometro riesce senza dubbio a metterlo in evidenza.

M.de Broglie potè scoprire in una soluzione una quantità di bario di questo ordine di grandezza ([4]).

Prove eseguite direttamente introducendo quantità pesate di neodimio in una soluzione di praseodimio otticamente giudicata esente da questo elemento confermarono i risultati del calcolo: che cioè è possibile per mezzo delle bande K mettere in evidenza quantità di neodimio dell'ordine di 0,001 gr./cm².

L'esame ottico delle soluzioni così ottenute permise in più di rilevare come il metodo dell'esame delle bande d'assorbimento della regione ottica sia notevolmente più sensibile di quello dell'esame dei limiti d'assorbimento K. Una quantità di neodimio 10 volte inferiore a quella necessaria a produrre una discontinuità K rilevabile per via fotografica, presentava già nettamente disegnate le bande gialla e verde proprie del neodimio.

Questa osservazione aveva notevole importanza. I collaboratori chimici avevano seguito il loro frazionamento precisamente tenendo d'occhio le bande d'assorbimento degli elementi che ne presentano.

L'ipotesi teorica che il materiale trattato contenesse il 61 era sostenuta dalla osservazione di un particolare comportamento delle bande gialle del neodimio durante le operazioni di impoverimento della frazione samarica da questo elemento. Se questo comportamento era, come supponevano i Sigg. Rolla e Fernandes, indice della presenza dell'elemento mancante alla serie delle terre rare, questo significava che la quantità di elemento presente superando già largamente la soglia della sensibilità ottica, era in quantità sufficiente da potere in uno strato non eccessivamente grosso ottenerne tanto quanto basta a superare la soglia della sensibilità röntgenografica per assorbimento K.

Il problema della ricerca del 61 cioè nei preparati tratti da monazite brasiliana dai sigg. Rolla e Fernandes, cadeva con grande probabilità entro i limiti delle possibililà sperimentali.

Disposizione sperimentale. — La disposizione sperimentale è rappresentata nello schema.

([4]) **Les Rayons X, p. 62, Paris (1922).**

FIG. 1.

T tubo Coolidge.
A cabina in cemento armato foderata di piombo con foro per il passaggio della radiazione.
B fodere di piombo.
B' schermo forato di piombo scorrevole davanti alla cabina.
F prima fenditura.
F' seconda fenditura.
C cristallo (NaCl).
V vaschetta di vetro con pareti trasparenti di celluloide contenente la soluzione da esaminare.
L chassì per la lastra di registrazione dello spettro d'assorbimento.
S scala graduata per leggere le posizioni dello spettrografo.
Manca nella figura lo schema relativo al meccanismo pel movimento dello spettrografo.

L'eccitazione del Coolidge, un tubo da terapia profonda, funzionante a tensione massima giudicata fra 100 e 120 KV, era ottenuta nel 1924 con rocchetto e interruttore tipo Ropiquet, e con trasformatore di corrente alternata in olio (della ditta Balzarini di Milano) nelle ricerche ultime.

La fodera di piombo della cabina in cemento venne ispessita e completata nel 1926 per una migliore difesa della lastra durante le lunghe esporizioni.

Le fenditure vennero tenute più strette, in particolare la F' inferiore al decimo di millimetro.

Lo spettrografo, modello Siegbahn per raggi duri, venne tenuto in movimento uniforme di 24′ intorno alla posizione media della regione spettrale da esaminare mediante un motore sul cui asse era applicata una cardioide a guida del movimento stesso. La dispersione dell'apparecchio era di circa 10 U. X. per 0,9 mm.

Le proprietà del campione di salgemma adoperato (inferiore ai 2 mm. di spessore) vennero accuratamente verificate a vuoto sullo spettro K d'emissione del tungsteno oppure eseguendo spettri d'assorbimento con materiale contenente elementi situati nelle vicinanze del 61. Non si notarono mai fantasmi.

Allo strato pulverulento di ossido usato nel 1924 vennero sostituite soluzioni di nitrato come più uniformi. Gli spessori variavano fra 0.9 e 2 gr. di nitrato anidro per cm^2. dello strato assorbente in corrispondenza a esposizioni comprese fra 5 e 20 ore.

Lo schermo di rinforzo venne usato solo a scopo di orientamento.

Come misura di precauzione ulteriore, prima e dopo ogni prova, veniva presa l'immagine dello spettro continuo corrispondente alla regione esaminata senza nessuno strato assorbente o con un semplice strato di acqua distillata.

Per facilitare la lettura delle lastre venne costruito un fotometro adatto alla lettura di lastre molto dense. Esso era munito di una intensa sorgente lineare di luce, concentrata sulla lastra con opportuno sistema ottico. L'immagine di questa e del filamento focheggiato sulla sua superficie erano projettate ingrandite su una termopila lineare di Moll fornita di fenditura sottile. La lastra fotografica era montata sul carrello di una macchina a dividere. Gli spostamenti del galvanometro connesso con la pila erano letti, dopo quelli della lastra, su una scala graduata posta a 4 metri di distanza circa dal galvanometro (tipo d'Arsonval, sensibilità 10^{-8} A). Per ogni lastra l'esame fotometrico veniva eseguito molte volte allo scopo di garantire ai resultati l'indipendenza dalle particolari condizioni sperimentali.

Resultati della ricerca. — Se qualche volta nel 1924 in condizioni di lavoro meno favorevoli si ottennero resultati incerti, le prove eseguite nel 1926 dettero immediatamente resultati positivi al fotometro, anche se a occhio rilevabili con qualche difficoltà.

Le prove tuttavia furono ripetute fino ad ottenere una discontinuità fra samario e neodimio visibile anche ad osservatore non avvezzo all'esame delle lastre. Tale condizione venne raggiunta col mio dispositivo sperimentale per 0,9 gr./$cm.^2$ di nitrato anidro in soluzione acquosa contenuta in una vaschetta di 1 cm. di spessore e 10 ore di esposizione.

La figura 2 rappresenta la fotometria di una delle lastre limitata alla regione ove compaiono i limiti di samario e neodimio. La piccola discontinuità intermedia è quella del 61.

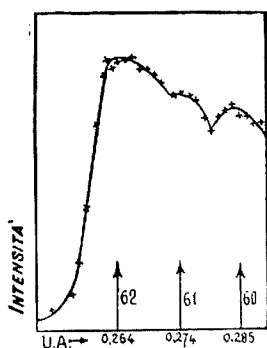



Fig. 2.

Le precauzioni sperimentali prese e qui riferite, la molteplicità delle prove positive ottenute escludono che ad essa possa darsi altra interpretazione che quella proposta ([5]).

Nel 1924 venne eseguita una misura di lunghezza d'onda della discontinuità osservata e si ottenne il valore 0,277 U. Å. Esso eccede di $^{4}/_{1000}$ il valore calcolato con la formula empirica delle bande K e di $^{1}/_{100}$ quello ottenibile dai valori sperimentali per interpolazione.

L'incertezza delle misure dipendenti dalla sfumatura della banda allora ottenuta e dalla sua debole impressione sulla lastra fotografica giustificherebbe anche scarto più forte.

Del resto la misura allora eseguita non aveva altro valore che quello di accertare la fissità nei vari spettrogrammi della lieve traccia di discontinuità notata davanti alla banda netta del neodimio e non rappresentava quindi che un semplice controllo della interpretazione che si era inclini a darle.

Oggi dalla fotometria della banda del 61 ottenuta insieme a quelle di samario e neodimio si può dedurre, attribuendo alla prima la lunghezza d'onda 0,2636 U. Å. e alla seconda 0,2861 U. Å.; il valore per il limite d'assorbimento del 61 0,2744 U. Å., mentre dal calcolo si ottiene 0,2746 U. Å.

Lo stato attuale delle ricerche dell'elemento a numero atomico 61. — Nel numero del giugno 1926 di « The Journal of the American Chemical Society » i sigg. Y. A. Harris, B. S. Hopkins, L. F. Yntema comunicarono di aver ottenuto le righe $L\alpha$ $L\beta$ del 61 da materiale di frazionamento di monazite brasiliana.

Nel luglio 1926 i sigg. L. Rolla e L. Fernandes avvertirono che da preparati tratti frazionando lo stesso materiale (lavoro cominciato nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Firenze fin dal 1922), chi scrive nel 1924 ottenne apparenze di esistenza di tale

([5]) Non è forse inutile ricordare qui a proposito del metodo della presente ricerca come recentemente *B. Polland* (C. R., T. 183, 737 1926) sia riuscito a rivelare la discontinuità K dell'elemento 75 contenuto in un solo chilogrammo di permanganato.

elemento mediante gli spettri d'assorbimento della serie K e che nuovi preparati erano tuttavia in esame.

I documenti relativi ai resultati preliminari depositati in piego suggellato alla R. Acc. dei Lincei nel giugno 1924 vennero resi di pubblica ragione nella seduta solenne del 7 novembre 1926 insieme con la relazione delle prove eseguite nel 1926 sopra il più recente materiale fornito dai chimici.

Nell'agosto 1926 W. Dehlinger, R. Glocker e E. Kaupp in « Naturwissenchaften » riferirono di aver ottenuto nonostante le difficili condizioni sperimentali inerenti alla ricerca le tre righe $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$ del 61, calcolate da Cork e Stephenson.

Nel dicembre 1926 J. M. Cork, C. James e H. C. Fogg pubblicarono sui « Proc. of the Nat. Ac. of Sciences » la notizia di aver ottenuto da preparati tratti da monazite brasiliana sette righe (α_1 α_2 β_1 β, β_2 γ_1 γ_2) della serie L del 61. Gli autori non sono larghi di dettagli sull'esame röntgenografico; il numero delle righe presentate, i controlli eseguiti inducono tuttavia a ritenere che in effetto l'interpretazione dello spettro sia ben fondata.

L'unica voce discorde in questa serie di resultati è quella di Auer von Welsbach che nel dicembre 1926 (6) comunica di non aver trovato traccia di 61 in preparati ricavati da cerite, seguendo un metodo di frazionamento che è lo stesso a cui si sono attenuti i due chimici italiani. Non è possibile giudicare l'esame röntgenografico (spettro L) che da altri è stato eseguito sul materiale di Auer in base alle poche parole del testo che riguardano questa parte importante del lavoro.

Tuttavia il fatto che Auer è partito da materiale grezzo diverso da quello degli altri sperimentatori (*cerite* anzichè *monazite*) esclude ogni dubbio che sulle conclusioni degli altri il resultato negativo firmato da nome così autorevole potrebbe portare.

La conclusione di Auer von Welsbach è del resto semplicemente: « nelle miscele di Nd e Sm *tratte da cerite* non è contenuto o non è rilevabile coi *nostri metodi attuali* l'elemento N. 61 ».

Con le concentrazione che fin qui sono state ottenute dell'elemento in questione la sua identificazione röntgenografica è piuttosto faticosa e dipende da particolari accorgimenti sperimentali.

L'esistenza del 61 è in ogni modo posta fuori dubbio in preparati di Sm e Nd tratti da monazite brasiliana con metodi di concentramento e d'esame diversi (assorbimento K, spettri K e L). Fino ad oggi si può solo dire che forse nella cerite il 61 esiste invece in quantità meno rilevante che nell'altro minerale, per quanto sia forse preferibile considerare la cosa come meritevole di ulteriore esame.

(6) Chem. Zeitung, 50, 990, 1926.

TAVOLA I. — **Specchio dei livelli elettronici degli elementi secondo Bohr-Stoner** [1].

		K_1	L_2			M_3					N_4							O_5							P_6							Q_7
		1_1	1_1	2_1	2_2	1_1	2_1	2_2	3_2	3_3	1_1	2_1	2_2	3_2	3_3	4_3	4_4	1_1	2_1	2_2	3_2	3_3	4_3	4_4	1_1	2_1	2_2	3_2	3_3	4_3	4_4	1_1
1	H	1																														
2	He	2																														
3	Li	2	1																													
4	Be	2	2																													
5	B	2	2	1																												
6	C	2	2	2																												
7	N	2	2	2	1																											
8	O	2	2	2	3																											
9	F	2	2	2	3																											
10	Ne	2	2	2	4																											
11	Na	2	2	2	4																											
12	Ma	2	2	2	4																											
13	Al	2	2	2	4	1																										
14	Li	2	2	2	4	2	2																									
15	P	2	2	2	4	2	2	1																								
16	S	2	2	2	4	2	2	2																								
17	Cl	2	2	2	4	2	2	3																								
18	Ar	2	2	2	4	2	2	4																								
19	K	2	2	2	4	2	2	4			1																					
20	Ca	2	2	2	4	2	2	4			2																					
21	Sc	2	2	2	4	2	2	4	1		2																					
22	Ti	2	2	2	4	2	2	4	2		2																					
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—																					
29	Cu	2	2	2	4	2	2	4	4	6	1																					
30	Zn	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2																					
31	Ga	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2																				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																			
35	Br	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	3																			

37	Rb	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4					1									
38	Sr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4					2									
39	Y	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	1				2									
40	Zr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	2				2									
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			—									
47	Ag	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			1									
48	Cd	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2									
49	In	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	1								
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			—	—	—							
53	I	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	3							
54	X	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4							
55	Cs	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4			1				
56	Ba	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4			2				
57	La	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6												
58	Ca	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	1		2	2	4	1		2				
59	Pr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	2		2	2	4	1		2				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—		—				
71	Lu	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	1		2				
72	Hf	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	2		2				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—				
79	Au	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	1				
80	Hg	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2				
81	TC	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	1			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
85	—	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	3		
86	Em	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4		
87	—	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4		1
88	Ra	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4		2
89	Ac	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4	1	2
90	Th	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4	2	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(1) Mag., 48, 719 (1924)

TAVOLA I. — **Specchio dei livelli elettronici degli elementi secondo Bohr-Stoner** (1).

		K_1	L_2			M_3					N_4							O_5							P_6							Q_7
		1_1	1_1	2_1	2_2	1_1	2_1	2_2	3_2	3_3	1_1	2_1	2_2	3_2	3_3	4_3	4_4	1_1	2_1	2_2	3_2	3_3	4_3	4_4	1_1	2_1	2_2	3_2	3_3	4_3	4_4	1_1
1	H	1																														
2	He	2																														
3	Li	2	1																													
4	Be	2	2																													
5	B	2	2	1																												
6	C	2	2	2																												
7	N	2	2	2	1																											
8	O	2	2	2	3																											
9	F	2	2	2	3																											
10	Ne	2	2	2	4																											
11	Na	2	2	2	4																											
12	Ma	2	2	2	4																											
13	Al	2	2	2	4	1																										
14	Li	2	2	2	4	2	2																									
15	P	2	2	2	4	2	2	1																								
16	S	2	2	2	4	2	2	2																								
17	Cl	2	2	2	4	2	2	3																								
18	Ar	2	2	2	4	2	2	4																								
19	K	2	2	2	4	2	2	4			1																					
20	Ca	2	2	2	4	2	2	4			2																					
21	Sc	2	2	2	4	2	2	4	1		2																					
22	Ti	2	2	2	4	2	2	4	2		2																					
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—																					
29	Cu	2	2	2	4	2	2	4	4	6	1																					
30	Zn	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2																					
31	Ga	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2																				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—																			
35	Br	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	3																			
36												2	4																			

37	Rb	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4					1									
38	Sr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4					2									
39	Y	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	1				2									
40	Zr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	2				2									
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			—									
47	Ag	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			1									
48	Cd	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2									
49	In	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	1								
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			—	—	—							
53	I	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	3							
54	X	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4							
55	Cs	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4			1				
56	Ba	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6			2	2	4			2				
57	La	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6												
58	Ca	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	1		2	2	4	1		2				
59	Pr	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	2		2	2	4	1		2				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—		—				
71	Lu	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	1		2				
72	Hf	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	2		2				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—				
79	Au	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	1				
80	Hg	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2				
81	TC	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	1			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
85	—	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	3		
86	Em	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4		
87	—	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4		1
88	Ra	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4		2
89	Ac	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4	1	2
90	Th	2	2	2	4	2	2	4	4	6	2	2	4	4	6	6	8	2	2	4	4	6	2	2	4	2	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[1] Mag., 48, 719 (1924)

Firenze. — Istituto di chimica inorg. e chimica fisica della R. Università.

TAVOLA II.

Tavola degli elementi secondo Bohr.

1 H
2 He

3 Li — 11 Na
4 Be — 12 Mg
5 Bo — 13 Al
6 C — 14 Si
7 N — 15 P
8 O — 16 S
9 F — 17 Cl
10 Ne — 18 Ar

19 K — 37 Rb
20 Ca — 38 Sr

21 Sc — 39 Y
22 Ti — 40 Zr
23 V — 41 Nb
24 Cr — 42 Mo
25 Mn — 43 Re
26 Fe — 44 Ru
27 Co — 45 Rh
28 Ni — 46 Pd

29 Cu — 47 Ag
30 Zn — 48 Cd
31 Ga — 49 In
32 Ge — 50 Sn
33 As — 51 Sb
34 Se — 52 Te
35 Br — 53 J
36 Kr — 54 X

56 Ba — 88 Ra

57 La — 89 Ac

58 Ce
59 Pr
60 Nd
61 Fl
62 Sm
63 Eu
64 Gd
65 Tb
66 Dy
67 Ho
68 Er
69 Tu
70 Yb

71 Lu
72 Hf
73 Ta
74 W
75 Ma
76 Os
77 Ir
78 Pt

90 Th
91 Pa
92 U

79 Au
80 Hg
81 Tl
82 Pb
83 Bi
84 Po
85 —
86 Em — 118 —

DE CARLI F. — Le proprietà solventi dell'anidride solforosa e dell'ammoniaca liquide verso alcune sostanze organiche.

L'anidride solforosa e l'ammoniaca liquide sono state studiate abbastanza estesamente dal punto di vista delle loro proprietà solventi verso numerosissime sostanze inorganiche ed organiche.

Questi gas liquefatti si comportano, generalmente, come buoni solventi ionizzanti rispetto a molti sali, e talvolta si hanno esempi di dissociazioni maggiori che non nell'acqua. È stato inoltre provato che facilmente si formano composti di addizione fra solvente e soluto, i quali sono in genere stabili solo a bassa temperatura e si possono riavvicinare agli idrati che si formano nelle soluzioni acquose.

Le sostanze organiche che si sciolgono in questi solventi sono molto numerose, e le soluzioni che si ottengono sono spesso intensamente e variamente colorate anche quando la sostanza in esame è, come il solvente, affatto incolora.

Il primo ad occuparsi della solubilità delle sostanze organiche nell'anidride solforosa liquida fu Walden ([1]) il quale notò che gli idrocarburi aromatici, a differenza delle paraffine, vi si sciolgono facilmente e forniscono soluzioni variamente colorate. Allo stesso modo si comportano molti altri derivati organici tra i quali alcuni alcooli, acidi, eteri e basi, appartenenti, oltre che alla serie aromatica, anche alla serie grassa.

Dopo di lui altri autori ([2]) si sono occupati dello stesso argomento.

Edeleanu ([3]) è riuscito ad utilizzare queste proprietà per realizzare un metodo di analisi e di raffinazione dei petrolii e degli olii minerali. Egli ha potuto stabilire che trattando tali prodotti con anidride solforosa liquida a pressione ordinaria, e a temperatura di poco inferiore ai −10°, si riesce ad estrarre da essi gli idrocarburi aromatici e quelli ciclici non saturi, mentre le paraffine ed i nafteni restano indisciolti. Il processo di Edeleanu, applicato largamente alla raffinazione dei petroli rumeni, richiamò l'attenzione di molti altri studiosi che vollero verificare fino a che punto esso fosse capace di dare buoni risultati.

([1]) Ber., **52**, 2862 (1899). ([2]) Bull. Acad. St Petersb. **5**, 15, **17**. 119 (1901); Zeit. f. phys. Chem., **39**, 513-569 (1902); Zeit f. phys. Chem, **42**, 432; Zeit. f. Elektrochem., **9**, 799; Journ. Physical. Chem., **55**, 300 (1918). ([3]) *Engler-Hofer*, Das Erdol IV, **21**; Bull. A. I. M. E., **93**, 2313 1914); Petroleum, **9**, 862 (1914).

Così, per es., Bowery [4] ha stabilito le condizioni migliori nelle quali si deve compiere l'estrazione ed ha dimostrato che in alcuni casi si possono avere estratti contenenti oltre agli idrocarburi aromatici anche quantità apprezzabili di paraffine. Questo Autore ha confermato inoltre che i nafteni non sono capaci di disciogliersi in anidride solforosa liquida.

Ritman e Moore [5] hanno reso note alcune ricerche su questo metodo di separazione giungendo alla conclusione che con esso si possono ottenere buoni risultati solo quando la sostanza in esame contiene una percentuale di idrocarburi aromatici non molto elevata.

Recentemente Moore, Morrel ed Egloff [6] hanno riesaminato la solubilità degli idrocarburi di diverse serie, e di mescolanze preparate artificialmente con alcuni di essi. Della serie aromatica hanno preso in esame: benzolo, toluolo, xilolo, mesitilene, ed hanno verificato che essi si sciolgono in ogni rapporto nell'anidride solforosa liquida.

Le paraffine invece non si sciolgono affatto (pentano, esano, eptano, nonano e decano). D'altra parte, in contrasto con gli autori precedentemente citati, essi hanno affermato che anche le olefine ed i nafteni si possono disciogliere apprezzabilmente.

Lo studio con miscugli artificiali formati con idrocarburi di natura diversa ha portato alla conclusione che, allorquando ci si trova in condizioni speciali, anche le paraffine ed altri composti difficilmente solubili possono entrare in soluzione; in modo che si può ammettere che le soluzioni formatesi in un primo tempo, con gli idrocarburi aromatici, funzionino poi da solventi per gli altri.

Zerner, Weis ed Opolski [7] esaminarono la solubilità di alcuni idrocarburi facendo i miscugli in tubi di vetro resistente che poi saldavano alla lampada e riscaldavano convenientemente. Più solubili di tutti risultarono gli aromatici, molto meno i nafteni, pochissimo le olefine.

* * *

L'ammoniaca liquida fu studiata per la prima volta dal punto di vista delle sue proprietà solventi da Franklin e Kraus [8] i quali hanno esaminato il comportamento di moltissimi sali inorganici e derivati or-

(4) Pet. Rev., 36, 351, 385, 401 (1917). (5) Met. and Chem. Eng., **13**, 713 (1915). (6) Met. and. Chem. Eng., **18**, 396 (1918). (7) Z. Angew. Chem., **35**, 253 (1922). (8) Am. Chem. Journ., **20**, 820 (1898).

ganici. I risultati si possono riassumere brevemente come segue: le paraffine sono insolubili, gli alogeno-derivati, gli alcooli, alcuni eteri, le aldeidi, gli acidi ed i loro derivati, i nitrili, le ammine, gli ammino acidi si sciolgono generalmente abbastanza bene.

Gli idrocarburi aromatici si sciolgono poco. I fenoli, gli alcooli, le aldeidi, i chetoni, i nitrili, le ammine, le ammidi, gli acidi, i derivati nitrici, solfonici, alogenici, gli eteri ecc., sono tutti solubili in varia misura. Gli AA. notarono infine che alcune di quelle sostanze insolubili a temperatura bassa, lo diventano un poco a mano a mano che essa aumenta. Essi fecero delle esperienze anche a $+25^0$ (e quindi sotto pressioni considerevoli) ed in queste condizioni notarono che alcune sostanze, come per es., gli acidi ftalico e succinico, possono anche reagire con l'ammoniaca dando sali che sono insolubili nell'eccesso di solvente.

A questo primo lavoro gli AA. [9] ne fecero seguire degli altri, aventi per lo più lo scopo di allargare le conoscenze sulle proprietà di queste soluzioni.

Oltre Franklin e Krauss non risulta che altri fino ad oggi si siano occupati direttamente di studiare la solubilità delle sostanze organiche nell'ammoniaca liquida.

* * *

Nel presente lavoro ho voluto riprendere lo studio di queste soluzioni per esaminare in modo particolare il comportamento dei derivati della serie aromatica, alcuni dei quali mi interessavano per altre ricerche [10].

Per confronto presi in considerazione anche derivati a catena aperta. ma sempre di natura non satura.

Mi è sembrato utile inoltre paragonare la solubilità dei singoli composti nei due solventi: ammoniaca ed anidride solforosa, (dato il carattere chimico opposto di queste due sostanze), e riportare le composizioni centesimali delle soluzioni sature a pressione ordinaria.

L'apparecchio era costituito da un tubo di vetro a forma di grossa provetta nel quale venivano condensate l'anidride solforosa o l'ammoniaca, preparate con uno dei soliti metodi di laboratorio, ed accurata mente essiccate.

Il tubo era chiuso da un tappo a tre fori. Uno, di diametro piuttosto grande, serviva per introdurvi la sostanza in esame, un altro per

(9) Am. Chem. Journ., **20**, 836 (1898); **23**, 277 (1899). (10) Questa Gazzetta, **56**, 34 (1926); Rend. accad. Lincei [6], **4**, 461, 523 (1926).

il termometro, ed attraverso al terzo passava un agitatore di vetro tenuto in movimento da una piccola turbina ad acqua.

L'esperienza veniva condotta nella maniera seguente: dopo avere condensato nel tubo una certa quantità di solvente, veniva introdotto un dato peso della sostanza in esame, e si continuava ad aggiungerne fino ad arrivare alla concentrazione della soluzione satura alla pressione ordinaria.

Dopo, tenendo il tubo a temperatura snfficientemente bassa, si toglieva il tappo a tre fori e si sostituiva rapidamente con un altro, a perfetta tenuta, portante un solo foro al quale era adattato un tubo che permetteva di collegare l'apparecchio con un pallone tarato contenente acqua distillata.

Il solvente, distillando dal tubo, andava a disciogliersi nell'acqua, e quando questa distillazione era completa, bastava portare a volume il liquido del pallone e dosare la quantità di anidride solforosa o di ammoniaca contenuta in esso. Si avevano così tutti i dati necessari per determinare la composizione delle soluzioni.

Come ho già detto, queste esperienze si riferiscono a soluzioni sature a pressione ordinaria.

Le sostanze organiche usate avevano tutte un grado di purezza molto elevato. Questo ad ogni modo fu spesso controllato con la misura del punto di ebollizione, del punto di fusione e della densità.

I risultati sono raccolti nelle tabelle che seguono. Accanto al nome della sostanza organica si trova indicato il comportamento di essa con il solvente nel quale viene disciolta. La lettera *m* indica miscibilità in tutti i rapporti. Negli altri casi, quando la solubilità è sufficientemente apprezzabile, riporto la composizione centesimale del liquido con una approssimazione all'unità. In quei casi nei quali notai solubilità debolissima, che poteva solo essere messa in evidenza da leggere variazioni di colore del liquido, non ritenni conveniente fare il dosaggio quantitativo, anche perchè lavorando in queste condizioni, i risultati, oltre ad avere poco interesse pratico, potevano essere soggetti a gravi errori sperimentali, e perdere quindi qualsiasi valore. In questi casi nelle tabelle ho segnato: poco solubile.

Sostanza organica	SO_2 %	Sostanza organica %	Colore della soluzione in SO_2	NH_3 %	Sostanza organica %	Colore della soluzione in NH_3
Benzolo	m.		incolore	p. s.		incolore
Toluolo	m.		incolore	p. s.		incolore
Etilbenzolo	m.		incolore	ins.		incolore
Nitrobenzolo	50	50	giallo	25	24	giallo
Cumolo	m.		giallo	p. s.		giallo
Propilbenzolo.	m.		giallo	ins.		—
m.xilolo	m.		incolore	p. s		incolore
Dinitrobenzolo	49	51	giallo	81	19	rosso viol.
p.nitroclorobenzolo . .	62	38	giallo	p. s.		violetto
p.dibromobenzolo . . .	p. s.		incolore	ins.		—
ortonitrotoluolo	15	85	arancio	p. s.		carminio
Cimene.	m.		giallo	p. s.		giallo
Mesitilene.	m.		giallo-aranc.	p. s.		incolore
Dinitrotoluolo	60	40	giallo	p. s.		azzurro
Pseudocumolo	m.		giallo-aranc.	p. s.		giallo
Butilbenzolo terz. . . .	m.		giallo	ins.		—
Esaclorobenzolo	ins.		—	ins.		—
Metadimetil cicloesano. .	p. s.		incolore	ins.		—
Naftalina	77	23	giallo	ins.		—
α-nitro naftalina. . . .	p. s.		giallo	p. s.		rosso
Tetraidronaftalina . . .	m.		giallo	ins.		—
Decaidronaftalina . . .	ins.		—	ins.		—
Fluorene	76	24	giallo	ins.		—
Antracene.	p. s.		giallo	ins.		—
Fenantrene	77	23	giallo	ins.		—
Dibenzile	72	28	giallo	ins.		—
Stilbene	p. s.		giallo	p. s.		incolore
Difenil metano	m.		giallo	ins.		—
Trifenilmetano	84	16	rosso	ins.		—
Acenaftene	97	13	giallo	ins.		—
Alcool benzilico. . . .	m.		incolore	m.		incolore
Mentolo	73	27	incolore	84	16	incolore
Aldeide benzoica . . .	m.		incolore	18	82	giallo
» salicilica . . .	m.		giallo	p. s.		giallo
» anisica	m.		giallo	30	70	giallo
» cinnamica . . .	m.		rosso	p. s.		giallo
» cuminica . . .	m.		giallo	p. s.		giallo
Acetofenone	m.		giallo	p. s.		incolore
Benzoil acetone	57	43	giallo	p. s.		giallo
Acido fenico	72	28	giallo	m.		giallo
» benzoico	p. s.		incolore	54	46	incolore
» salicilico	ins.		—	m.		incolore
» o.nitro benzoico. .	ins.		—	62	38	arancio
» solfanilico . . .	ins.		—	38	28	giallo
» ftalico	ins.		—	ins.		—
» picrico	62	38	giallo	48	52	rosso
» tetracloro ftalico .	ins		—	ins.		—
» cinnamico . . .	p. s.		—	94	6	giallo
Acetato di benzile . . .	m.		giallo	m.		giallo
Salicilato di amile . . .	m.		giallo	p. s.		incolore
Cinnamato di etile. . .	m.		incolore	p. s.		giallo

Sostanza organica	SO_2 %	Sostanza organica %	Colore della soluzione in SO_2	NH_3 %	Sostanza organica %	Colore della soluzione in NH_3
Benzonitrile	m.		giallo	m.		giallo
Benzamide	82	17	incolore	65	35	incolore
Paratoluidina.	p. s.		giallo	59	41	giallo
Ortonitranilina	p. s.		arancio	85	15	rosso
Acetanilide	74	26	giallo	52	48	giallo
Paranitroanilina. . . .	85	15	giallo	90	10	giallo
Benzilidenanilina . . .	47	53	rosso	ins.		—
Bromuro di canfora . .	39	61	incolore	ins.		—
Pinene	p. s.		giallo	p. s.		incolore
Carvene	m.		giallo	ins.		—
Dimetil pirone	ins.		—	ins.		—
Fenil pirrolo	85	15	giallo	ins.		—
Carbazolo	97	3	giallo	p. s.		giallo
Acridina	p. s.		giallo	p. s.		giallo
Tiodifenilammina . . .	79	21	rosso	p. s.		verde
Antipirina.	p. s.		giallo	ins.		—
Amilene	ins.		—	ins.		—
Caprilene	p. s.		giallo	ins.		—
Esadecilene	ins.		—	ins.		—
Acido malico.	ins.		—	ins.		—
» **maleico**	ins.		—	ins.		—
» **fumarico**	ins.		—	ins.		—
» **oleico**	ins.		—	ins.		—
» **palmitico**	ins.		—	ins.		—
» **stearico**	ins.		—	ins.		—
» **aconitico**	ins.		—	ins.		—
Tiourea.	p. s.		giallo	62	37	incolore
Carbonato di guanidina .	ins.		—	ins.		—

* * *

Dall'esame delle tabelle si rileva che l'anidride solforosa liquida ha la proprietà di sciogliere un gran numero di idrocarburi aromatici.

Quelli liquidi a temperatura ordinaria si mescolano in tutti i rapporti e dànno soluzioni incolori; quelli solidi dànno a pressione ordinaria soluzioni contenenti dal 15 al 30 % circa di idrocarburo. Fanno eccezione l'antracene e lo stilbene che si sciolgono pochissimo. La solubilità però aumenta se si opera, sotto pressione, a temperatura più elevata dell'ordinaria.

Esperienze eseguite con naftalina preparando i miscugli in piccole fiale di vetro resistente, e riscaldando convenientemente, ci hanno mostrato che anche in questo caso si può raggiungere la miscibilità completa.

I composti di addizione di questi idrocarburi (del tipo per esemp. della decalina), sono praticamente insolubili. Questo fatto mostra che la proprietà solvente è legata all'esistenza nell'anello benzenico di atomi di carbonio non saturi.

Le esperienze eseguite con derivati degli idrocarburi aromatici hanno mostrato che gli alcoli, le aldeidi ed i chetoni sono tutti molto solubili. I fenoli si sciolgono abbastanza bene; mentre gli acidi carbossilici sono quasi insolubili. Gli eteri si sciolgono anch'essi molto bene ed in maniera analoga si comportano le ammine, le ammidi, i nitrili ed i nitroderivati.

Quanto ai rapporti fra solubilità e carattere chimico della sostanza disciolta si può dire che questa proprietà di disciogliere i derivati aromatici raggiunge un valore massimo per gli idrocarburi, gli alcoli, le aldeidi, i chetoni, le sostanze di natura basica ed i nitroderivati mentre al contrario si annulla per quelle sostanze contenenti il carbossile nella molecola.

Le esperienze eseguite con composti organici appartenenti a serie diverse permettono di concludere affermando che la proprietà solvente dell'anidride solforosa si esercita ancora su alcuni terpeni e su alcuni composti eterociclici, mentre viene praticamente ad annullarsi per i derivati a catena aperta anche se nelle loro molecole sono contenuti doppi legami.

Questi risultati si trovano in buon accordo con quelli degli autori precedenti. Lavorando a pressione ordinaria si verifica l'esattezza del metodo di Edeleanu e si può concludere con lui ammettendo la solubilità in SO_2 solo per gli idrocarburi aromatici ed i ciclici non saturi, e negandola per gli altri.

C' è solo da tenere presente l'osservazione di Moore, Morrel ed Egloff riguardo alla possibile funzione solvente delle soluzioni di idrocarburi aromatici in SO_2 verso le paraffine.

Ma le proprietà solventi dell'anidride solforosa liquida possono venire utilizzate con vantaggio anche in altri processi industriali.

Nella fabbricazione dei derivati idrogenati della naftalina, che oggi vengono molto impiegati come solventi in sostituzione dell'essenza di trementina, si ottengono dei liquidi che sono costituiti da miscugli di tetra, esa e deca-idronaftalina. Per ottenere la decalina esente dai prodotti di idrogenazione inferiori, si può utilizzare la differente solubilità che queste sostanze presentano in anidride solforosa liquida. La decalina, essendo insolubile, può venire facilmente separata.

Questo metodo infatti è impiegato in Germania dalla « Tetralin Gesellschaft » [11].

Un altro importante problema industriale è quello della separazione dell'antracene puro dall'olio di antracene.

Tra i tanti metodi escogitati ve n'è anche uno basato sul trattamento del prodotto grezzo, al tenore del 30-32 %, con SO_2 liquida sotto pressione.

[11] D. R. P., n. 310-787.

In queste condizioni le maggior parte delle impurezze viene portata in soluzione mentre resta indisciolto un prodotto al titolo del 70-80 %.

Hanno utilizzato questo processo le Farbenwerken v. Fr. Bayer ([12]) e l'Allgemeine Gesellschaft für Chemische Industrie ([13]).

Operando nelle condizioni descritte in questi due brevetti si riesce ad ottenere un prodotto che ha un grado di purezza non molto elevato.

Io ritengo che il trattamento con l'anidride solforosa liquida potrebbe riuscire molto più vantaggioso per allontanare le ultime impurezze contenute nell'antracene all'85-90 % che si può ottenere con altri metodi di purificazione.

Queste ultime impurezze sono generalmente costituite da fenantrene e da carbazolo. Esse pertanto possono venire facilmente disciolte dall' SO_2 anche a pressione ordinaria lasciando indietro l'antracene molto puro.

* * *

Le esperienze eseguite con le stesse sostanze prendendo come solvente l'ammoniaca portano invece a conclusioni differenti : gli idrocarburi, sia a catena chiusa che a catena aperta, non si sciolgono affatto, e la proprietà solvente comincia a manifestarsi in maniera evidente appena nella molecola dell'idrocarburo viene introdotto un gruppo sostituente.

Tra questi prodotti di sostituzione i più facilmente solubili sono quelli di natura acida ; così con i fenoli, con gli acidi carbossilici e con gli acidi solfonici si hanno esempi di miscibilità completa accompagnata dalla formazione di soluzioni estremamente dense che cedono molto lentamente il loro solvente quando vengono abbandonate a temperatura ordinaria.

Oltre i composti di natura acida si sciolgono abbastanza bene alcune ammine, ammidi, nitrili e nitroderivati. Tre le aldeidi con le quali ho sperimentato, trovai che la benzoica e l'anisica sono molto solubili mentre la cuminica, la cinnamica, e la salicilica si sciolgono pochissimo.

I chetoni si sciolgono abbastanza bene e così pure gli alcoli. Tra gli eteri adoperati il più solubile è l'acetato di benzile.

L'ammoniaca infine non esercita alcuna proprietà solvente sui terpeni, sui composti eterociclici e, analogamente all'anidride solforosa, sui composti a catena aperta anche se non saturi.

Da quanto precede risulta che la proprietà solvente dell'ammoniaca liquida verso le sostanze organiche è più ristretta di quella dell'anidride solforosa e si manifesta al massimo grado verso le sostanze di natura acida.

([12]) D. R. P. 68474, 3, 20 (1892). ([13]) D. R. P. 396793 (1922).

* * *

Lo studio delle proprietà di alcune di queste soluzioni ha portato a dimostrare che talvolta in esse si formano composti di addizione ben definiti fra solvente e soluto.

L'anidride solforosa, per es.. è capace di formare prodotti di tale natura con gli idrocarburi aromatici [14].

Quelli con l' isoprene si conoscono già da tempo e sono sostanze cristalline stabili a temperatura ordinaria [15].

Con l'ammoniaca si avrà probabilmente un comportamento analogo. Le intense colorazioni delle soluzioni dei nitroderivati ricordano i prodotti di addizione che questi dànno con sostanze di varia natura, tra cui quelli con le ammine che sono colorati in giallo, rosso o violetto ; così pure la solubilità delle aldeidi può essere benissimo messa in relazione con l'esistenza di composti di addizione.

Con gli acidi, infine, si può ammettere la formazione a bassa temperatura di composti di addizione che potrebbero rappresentare lo stadio intermedio della reazione di salificazione.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

BIGIAVI Dino e GRECHI Greco. — Derivati del benzolazopirogallolo.

Il benzolazopirogallolo si forma per azione del diazotato sopra il pirogallolo ; il rendimento della reazione è assai scarso, probabilmente perchè intervengono azioni ossidanti dei diazotati.

Nessuna precisa notizia esiste in proposito nella letteratura se non un troppo breve cenno di Stebbins [1]. Altri azoderivati del pirogallolo sono stati preparati in passato ; così dagli acidi meta- e para-aminobenzoici, dalla p-fenilendiammina, p-toluilendiammina, p nitroanilina, diazotando e copulando con questo trifenolo, si ottengono azoderivati, di cui è data notizia in brevetti [2]. Più recentemente P. Ch. Ghosh e R.

[14] Questa Gazzetta, 56, 34 (1926) [15] Proc. R. Acad., Wetenseh-Amsterdam, 17, 585 (1914).

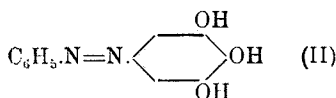
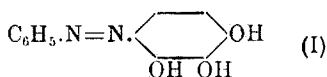
[1] Ber., 13, 44 (1880). [2] D. R. P. 81109, D. R. P. 66975; *Minunni*, Jahrb. Org. Ch., 398 (1893); 406 (1895). Ricordo una nota recente di *Juillard*, Bull. Soc.

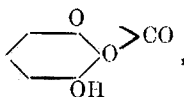
Watson [3], a proposito dell' influenza esercitata dagli ossidrili nella molecola degli azofenoli sopra lo spettro di assorbimento, citano un benzolazopirogallolo di questa forma:

$$C_6H_5.N=N.[1].C_6H_2(OH)_3[2,3,4]$$

Delle due possibili strutture:

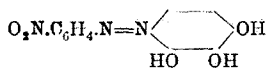
$C_6H_5.N=N.C_6H_2$ (OH OH OH) (I)

$C_6H_5.N=N.C_6H_2$ (OH OH OH) (II)

noi non abbiamo potuto dimostrare con sicurezza quale debba competere al nostro azocomposto. Anche i tentativi di ricavare azoderivati definiti dal carbonato di pirogallolo, al quale Einhorn [4] attribuisce la seguente struttura:

O, O >CO, OH,

tentativi che avrebbero facilitato la nostra ricerca, non ci hanno dato buoni risultati.

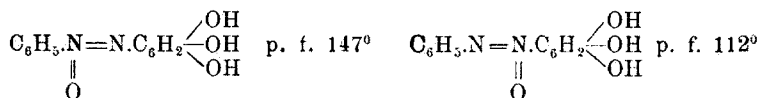
Crediamo però di dover preferire la formula di costituzione (I), del resto già indicata da Ghosh e Watson, per il fatto che il tribenzoiled ancor più il triacetilderivato dell'azopirogallolo assai lentamente vengono ossidati nei corrispondenti azossicomposti dall'acido peracetico; in molti altri casi, in cui un ossidrile in orto è eterificato (vedi per es., ossidazione del dibenzoilderivato del benzolazoidrochinone, dell'acetile benzoilderivato del benzolazo- p-cresolo, del diacetilderivato dell'o- o'-

Chim., 33, 1089 (1923) in cui questo autore descrive un p.nitrobenzolazopirogallolo, al quale egli attribuisce la struttura:

$O_2N.C_6H_4.N=N.C_6H_2$ (OH, HO OH)

perchè come i composti della serie delle alizarine dimostra una solidità della tinta su ossido di cromo. [3] J. Chem. Soc., 111, 815 (1917). [4] Ber., 37, 106 (1904).

diossiazobenzolo) ha luogo una certa difficoltà o lentezza al passaggio da azo- ad azossicomposto ([5]).

Quanto ai due benzolazossipirogalloli isomeri, che si formano ossidando il tribenzoilderivato del benzolazopirogallolo e saponificando gli eteri isomeri ottenuti, dal confronto di alcune proprietà di essi con quelle dei due benzolazossiidrochinoni, crediamo di poter attribuire, sebbene con riserva, la struttura seguente:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}=N.C_6H_2(OH)_3 \quad \text{p. f. } 147^0 \qquad C_6H_5.N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_2(OH)_3 \quad \text{p. f. } 112^0$$

L' isomero fondente a 147°, che chiameremo A, si scioglie anche in poco carbonato sodico con colore giallo-marronebruno, mentre l'isomero B (p. f. 112°) in poco carbonato sodico è solubile con tinta verdastra, e in molto con colore giallo-marrone. Analoghe differenze si riscontrano nei due benzolazossiidrochinoni, come risulta comparativamente da questa tabella:

α-benzolazossiidrochinone	β-benzolazossiidrochinone	Benzolazossipirogallolo A	Benzolazossipirogallolo B
$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}=N.C_6H_3(OH)_2$	$C_6H_5.N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_3(OH)_2$	giallo-marrone p. f. 147° con decomp.	giallo-verdastro p. f. 112° con decomp.
giallo-dorato p. f. 166° con decomp.	rosso-chiaro p. f. 151° con decomp.		
Con soluzioni di carbonato sodico si colorano in:			
azzurro-violaceo	rosso	giallo-rosso	verdastro poi giallo
Con acido solforico concentrato si colorano in:			
rosso	rosso-bruno	rosso	rosso più intenso
Alla luce: (cartina imbevuta di soluzione benzolica dell'azossicomposto esposta alla luce):			
scurisce lentamente	scurisce	scurisce	scurisce

([5]) *Bigiavi* e *Debenedetti*, questa Gazzetta, **54**, 371 (1924); *Bigiavi* e *Poggi*, questa Gazzetta, **54**, 122 (1924); *Bigiavi* e *Guarducci*, questa Gazzetta, **57**, 145 (1927).

Inoltre l'isomero B si forma in molto minor copia dell'A, come egualmente avviene per i due benzolazossiidrochinoni.

Tanto entrambi gli isomeri quanto il benzolazopirogallolo assorbono l'ossigeno in soluzione alcalina. I loro derivati acetilici e benzoilici, al pari di quelli del pirogallolo, mostrano una grande lentezza a cristallizzare.

Benzolazopirogallolo. — Gr. 9,3 di anilina si diazotano e si trattano con gr. 21,5 di acetato sodico per togliere l'acido cloridrico; la soluzione ottenuta, filtrata, si versa in una contenente gr. 12,6 di pirogallolo in 80 cc. di acqua tenuta a 0°. Si ha subito un precipitato bruno e un notevole sviluppo gassoso; si forma anche benzolo e difenile. Dopo 12 ore si filtra e si ha una polvere rosso-scura che fonde intorno a 160°, cominciando ad imbrunire a 50 60°.

Si fa bollire con etere ed il residuo (gr. 8) fonde a 180° circa, con decomposizione. Da benzolo, in cui è poco solubile, si separa gelatinoso; da alcool minuti cristallini globulari rosso-bruni fondenti a 198° con vivace decomposizione.

trov. %: N 12,06.

per $C_{12}H_{10}O_3N_2$ calc. : 12,17.

L'azoderivato è solubile negli idrati alcalini e in carbonato sodico con colore rosso-bruno. In tali soluzioni assorbe l'ossigeno dell'aria.

Con acido peracetico viene ossidato e la soluzione schiarisce fino ad assumere una tinta gialla. Si forma una sostanza oleosa, che ha odore di acido grasso e che molto lentamente solidifica (cristallini giallo-arancioni, p. f. 203°); essa è solubile in carbonato sodico.

1. *Diacetilderivato.* — Gr. 3 di benzolazopirogallolo si scaldano per 3-4 ore a 90° con 15 gr. di anidride acetica; versata in acqua la soluzione e decomposto con carbonato sodico l'eccesso di anidride, si ha una massa rosso-bruna, che lentamente solidifica. La sostanza così ottenuta, asciutta e polverizzata, si fa bollire per due ore con poco etere. Rimane indisciolta una polvere rosso-marrone (gr. 0,7) fondente a 127° circa e che a 190° si decompone leggermente. Il composto è solubile in alcool ed in benzolo, poco in etere e in ligroina; dall'alcool aghetti rosso-bruni che seccati schiariscono e fondono a 126-128° in un liquido nero.

trov. %: N 9,00.

per $C_{16}H_{14}O_5N_2$ calc. : 8,92.

E' un diacetilderivato. Esso è solubile a freddo in idrato e in carbonato sodico diluiti con colore giallo-marrone.

2. *Triacetilderivato.* — Mettendo a reagire il benzolazopirogallolo con circa tre volte il suo peso di anidride acetica, e mantenendo per

4 ore la temperatura a 120°, si ha la formazione del triacetilderivato. Si decompone l'eccesso di anidride con acqua e carbonato sodico e la massa resinosa nera, lentamente solidificatasi, si cristallizza da poco benzolo. Lasciato a sè per qualche tempo, dal liquido si separa il triacetilderivato in cristallini rosso chiari; triturati, si presentano in una polvere giallo-oro che fonde a 108-110° in un liquido rosso-chiaro

trov. %: N 7,87.

per $C_{18}H_{16}O_6N_2$ calc. : 7,92.

Il composto sotto forma cristallina è molto meno solubile nei vari solventi; è insolubile negli idrati alcalini. Esso viene facilmente saponificato dall'acido cloridrico alcoolico; diluendo la soluzione alcoolica rosso-cupa, tenuta per pochi minuti a b. m., si ha un precipitato di benzolazopirogallolo rosso-marrone fondente a 200° con decompos.

Rendimento della reazione: da gr. 9 di benzolazopirogallolo si ricavano gr. 5 di triacetilderivato puro.

Il triacetilderivato viene ossidato molto lentamente dall'acido peracetico; scaldando a 30-40°, il liquido acetico schiarisce e dopo vari giorni lasciato evaporare su vetro da orologio, separa globuli gialli, mentre in gran parte rimane un olio che odora di acido grasso. Purificati da ligroina, i globuli gialli fondono a 95-98°; da questo solvente si separa in rosette cristalline gialle. E' probabilmente il triacetilderivato del benzolazossipirogallolo A, poichè è insolubile negli idrati alcalini diluiti e dalla potassa alcoolica viene saponificato, dando un prodotto che fonde a 150°, di aspetto simile al benzolazossipirogallolo A e il cui p. f. misto con questo non si abbassa.

3. *Tribenzoilderivato.* — Gr. 0,9 di benzolazopirogallolo si sciolgono in poca piridina e quindi raffreddando si aggiungono gr. 2,25 di cloruro di benzoile. Dopo 12 ore si versa in acqua e la massa scura depositatasi, lavata per decantazione, a poco a poco solidifica. Si cristallizza da poco benzolo, il quale molto lentamente separa grossi cristalli rossi quasi trasparenti a forma di losanghe, che richiamano colore ed aspetto del bicromato di potassio. Dànno una polvere gialla che fonde a 77°; per raffreddamento solidifica e allora fonde a 110-115°. Seccata a 100° per 2 ore fonde a 125°. Contiene una molecola di benzolo di cristallizzazione, che perde per riscaldamento a 100° (3 ore):

Per $C_6H_5.N = N.C_6H_2(OCOC_6H_5)_3 + C_6H_6$.

Perdita di peso trov. %: 12,74.

Perdita di peso (C_6H_6) calc. : 12,58.

Sopra la sostanza essiccata a 100° per 3 ore:

trov. %: N 5,19.

per $C_{33}H_{22}O_6N_2$ calc. : 5,16.

Il rendimento in prodotto puro è del 60 % circa.

Il tribenzoilderivato è assai solubile in benzolo e in acido acetico, specialmente a caldo; poco in etere e alcool. Non viene saponificato dall'acido cloridrico alcoolico; lo è invece dalla potassa alcoolica. Con questo secondo mezzo occorre operare in assenza di ossigeno e perciò alla sostanza polverizzata si aggiunge la soluzione di potassa alcoolica, mantenendo in un ambiente di gas illuminante, e quindi acido solforico diluito alla soluzione colorata in rosso-bruno.

Tribenzoilderivato del benzolazossipirogallolo *A*.

Si ottiene ossidando con acido peracetico l'etere tribenzoilico dell'azoderivato. Gr. 1,5 di questo sciolti in 40 cc. di acido acetico, addizionati di 2·3 cc. perhydrol, si tengono per 10 giorni a 30-40°. Il colore del liquido passa da un giallo-arancione ad un giallo-chiaro e si va separando l'azossiderivato in grossi cristalli giallo-arancioni, che fondono a 155-160°; dalle acque madri acetiche, diluite con acqua, si può ottenere altra piccola quantità di prodotto fondente a 155°. Rendimento teorico.

Se invece che a bassa temperatura l'ossidazione si compie a 100°, (gr. 1·2 di sostanza in 40 cc. di acido acetico e 5 cc. di perhydrol) avviene molto più velocemente e dopo 10 ore dalla soluzione divenuta giallo-chiara si separa il tribenzoilazossiderivato (p. f. 158-162°), (rendimento 30 %); mentre nelle acque madri acetiche è ancora contenuta una certa quantità dell' isomero A, che si separa per filtrazione, e nel filtrato si accumula l' isomero B in una porzione di cristalli che fondono fra 140° e 150°.

La porzione fondente a 155-160° si purifica da acido acetico: si hanno cristallini gialli fondenti a 161-163°.

trov. %: C 71,60; H 4,35.

per $C_{33}H_{22}O_7N_2$ calc. : 70,95; 3,97.

Il composto è molto solubile in benzolo, meno in cloroformio e in etere, poco in alcool, quasi affatto in ligroina.

Benzolazossipirogallolo *A*.

L'etere tribenzoilico sopra descritto non viene alterato neppure a caldo dall'acido cloridrico alcoolico, contrariamente a quanto avviene coi derivati acetilici tanto dell'azo– quanto degli azossipirogalloli. Gli

alcali saponificano facilmente: si opera come abbiamo detto nella saponificazione del tribenzoilderivato dell'azopirogallolo. Dalla soluzione alcalina giallo-bruna l'acido solforico diluito precipita fiocchetti giallo-dorati. Cristallizzati da poco benzolo, si hanno lunghi aghi sericei giallo-marroni fondenti a 142-147° in liquido nero. Ricristallizzato, fonde a 146 147°.

trov. %: C 58,28; H 4,65; N 11,12.

per $C_{12}H_{10}O_4N_2$ calc. : 58,52; 4,09; 11,38.

Questo benzolazossipirogallolo è poco solubile in alcool e in ligroina, solubile in benzolo, in acido acetico. Si scioglie negli idrati alcalini, in ammoniaca, in carbonato sodico diluiti con colorazione giallo-marrone.

Benzolazossipirogallolo *B*.

Lo abbiamo ottenuto in piccolissima quantità dalle porzioni dell'etere tribenzoilico fondenti a 140-150°. Dalla saponificazione di queste, eseguita allo stesso modo che per l'altro isomero, come sopra è detto, si ottiene una sostanza giallo-arancione che fonde a 115-120$_0$; questa, cristallizzata da benzolo, dà in un primo tempo il benzolazossipirogallolo precedente in aghetti felposi, poi un'altra piccola quantità dello stesso prodotto impuro; decantando il benzolo da questo, lentamente si separano dei globuletti giallo-verdastri duri, aderenti alla bevuta che fondono a 105-108° in un liquido nero che verso 160° si decompone con sviluppo gassoso (gr. 0,07 da gr. 0,5 di azossipirogallolo greggio). Si cristallizza da poco benzolo da cui si separano cristalli globulari che fondono a 109-112°. Il punto di fusione misto con l'altro isomero (p. f. 147°) è circa 115-120°.

Gr. 0,0468 dànno gr. 0,1003 CO_2 e gr. 0,0229 H_2O.

trov. %: C 58,47; H 5,75.

per $C_{12}H_{10}O_4N_2$ calc. : 58,52; 4,09.

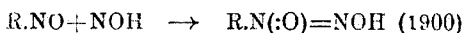
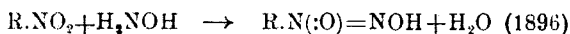
Con pochissimo carbonato sodico in soluzione acquosa, colora questa in verde chiaro; se il carbonato è in maggiore quantità, il colore passa al giallo con una leggera tinta rossastra. L' isomero A invece anche con carbonato sodico diluitissimo si scioglie con colore giallo-rosso.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica della R. Università.

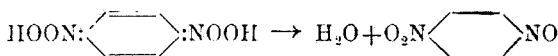
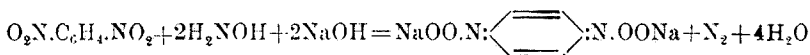
BIGIAVI Dino e FRANCESCHI Franco. — **Ricerche sopra la formazione delle arilnitrosoidrossilammine.**

O. Baudisch ha largamente contributo allo studio delle arilnitrosoidrossilammine ([1]), che egli ha preparato in generale sotto forma di sale ammonico, facendo agire nitrito di amile e ammoniaca sopra la soluzione eterea delle arilidrossilammine, secondo il metodo cioè di E. Bamberger (1894) opportunamente modificato. Sono sue le ricerche estese sopra i sali complessi di questa classe di composti, ma la struttura che ormai è generalmente accettata e che risponde ai fatti sperimentali, si deve ad Angeli ([2]), il quale l'ha dedotta dalle due sintesi che egli ha realizzato:

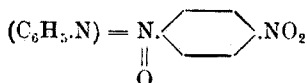
$$R.NO_2 + H_2NOH \rightarrow R.N(:O)=NOH + H_2O \quad (1896)$$

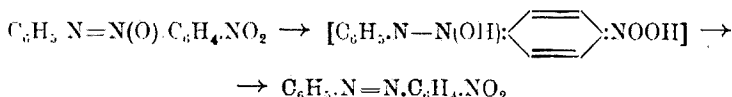
$$R.NO + NOH \rightarrow R.N(:O)=NOH \quad (1900)$$

La reazione fra nitroderivati aromatici e idrossilammina in presenza di etilato sodico avviene generalmente nel senso indicato, e il caso apparente di anomalia che presenta la α-nitronaftalina, la quale con idrossilammina dà origine alla 1-4-nitronaftilammina ben si spiega ammettendo la α-nitrosonaftilidrossilammina come termine intermedio ([3]). Soltanto quando nel nucleo aromatico sono presenti due nitrogruppi in orto ovvero in para, la reazione non procede nel modo solito, ma si ha sviluppo di azoto, riduzione del dinitroderivato con addizione di due atomi di idrogeno ad un ossigeno di ciascuno dei due nitrogruppi, e come risultato un composto che Meisenheimer chiama diacidinitrobenzolo ([4]):

$$O_2N.C_6H_4.NO_2 + 2H_2NOH + 2NaOH = NaOO.N:\langle C_6H_4 \rangle:N.OONa + N_2 + 4H_2O$$

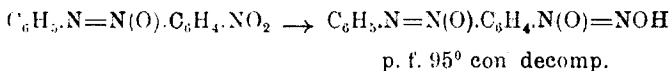
$$HOON:\langle C_6H_4 \rangle:NOOH \rightarrow H_2O + O_2N\langle C_6H_4 \rangle NO$$

([1]) Ber., 50, 333 (1917). ([2]) *Angeli* (1896); *Angeli* e *Angelico*, questa Gazzetta, 35, I, 158 (1905); *Angeli*, questa Gazzetta, 46, II, 86 (1916). ([3]) *Angeli* e *Angelico*, questa Gazzetta, 31, I, 30 (1901). ([4]) Ber., 52, 1161 (1919).

Tenendo presente questo modo di reagire dei binitrobenzoli, abbiamo voluto vedere in qual modo si comportasse l'azossicomposto descritto da Angeli e Alessandri:

$$(C_6H_5.N) = N.\langle\overline{\quad\quad}\rangle.NO_2$$
$$\|$$
$$O$$

Osservandone la formola, noi possiamo pensare ad un p-binitrobenzolo, in cui un ossigeno sia sostituito dal radicale $C_6H_5.N=$, e quindi prevedere per l'azossicomposto in questione il comportamento del dinitrobenzolo ([5]). Noi abbiamo effettivamente trovato fra i prodotti di reazione con idrossilammina in presenza di etilato sodico, il p-nitroazobenzolo: $C_6H_5.N=N.C_6H_4.NO_2$, che potrebbe essersi formato con un meccanismo analogo a quello che dà origine al p-nitronitrosobenzolo dal binitrobenzolo:

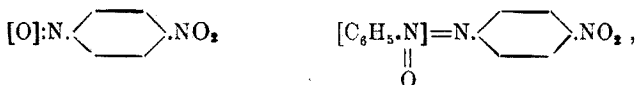
$$C_6H_5.N=N(O).C_6H_4.NO_2 \rightarrow [C_6H_5.N-N(OH):\langle\overline{\overline{\quad\quad}}\rangle:NOOH] \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5.N=N.C_6H_4.NO_2$$

Oltre a quest'ultimo azocomposto, si ha anche la formazione della nitrosoidrossilammina, come sale sodico: il nitrogruppo del nostro azossicomposto reagisce anche nel modo solito con la idrossilammina:

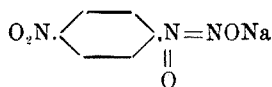
$$C_6H_5.N=N(O).C_6H_4.NO_2 \rightarrow C_6H_5.N=N(O).C_6H_4.N(O)=NOH$$

p. f. 95° con decomp.

Un'osservazione da farsi a questo proposito è che la condensazione avviene molto più rapidamente e meglio in presenza di etilato potassico anzichè sodico, come in molte altre condensazioni ([6]).

([5]) Anche in molti altri casi dei quali sarà reso conto da uno di noi in altra note, si riscontrano analogie fra nitroderivati e azossicomposti. ([6]) Le ammine aromatiche in presenza di etilato sodico con nitrato di etile danno le arilnitrammine (Angeli); l'etilato potassico produce molto più rapidamente la condensazione (*Bamberger*, Ber., 53, 2321). L'o- e p-nitrotoluolo reagiscono con etere ossalico in presenza di etilato sodico trasformandosi in derivati dell'acido piruvico

Un'altra nitrosoarilidrossilammina, alla quale con il primo metodo di Angeli non si poteva pervenire, che contenesse cioè nel nucleo aromatico in para un gruppo -NO_2, è stata da noi ottenuta ricorrendo al secondo metodo di Angeli, facendo cioè agire l'acido nitroidrossilamminico (che si scinde in acido nitroso e nitrossile) sopra il p-nitronitrosobenzolo. Quest'ultimo composto, del quale vogliamo notare il colore giallo-verdastro, che molto ricorda quello del p-nitroazossibenzolo di Zinin:

$$[O]:N.C_6H_4.NO_2 \qquad [C_6H_5.N]=\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.NO_2,$$

in soluzione acquoso-alcoolica reagisce con il sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico, formando il sale sodico della p-nitrofenilnitrosoidrossilammina [7]:

$$O_2N.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}=NONa$$

che, contrariamente ai sali sodici delle altre arilnitrosoidrossilammine, i quali sono bianchi, è colorato in un rosso-arancio, quando si presenta in grossi cristalli tabulari, e giallo-marrone con riflessi rameici se in fogliette sottili; non è moltissimo solubile in acqua, assai solubile, specie a caldo, in alcool assoluto; dimostra cioè una certa tendenza ad

(Reissert): anche in questo caso il potassio si presta con maggior vantaggio del sodio (*Wislicenus*, Ann., **436**, 42). Uno di noi ha potuto osservare che anche la formazione dell'ossima della p-nitrobenzaldeide da p-nitrotoluolo e nitrito di etile (Angeli) avviene più rapida impiegando etilato potassico anzichè sodico. Cf. al riguardo la crescente attività degli idrati di Li, Na, K, Rb sul nitrobenzolo. Raikow e Urkewitsch (Chem. Ztg.. **30**, 295 [1906]).

(7) Accompagna questo prodotto, il p-p'-dinitroazossibenzolo in piccola quantità. Esso potrebbe essersi formato in seguito ad una simultanea ossidazione (dinitrobenzolo) e riduzione (p-nitro-fenilidrossilammina) del nitrosoderivato, (*Angeli*, questa Gazzetta, **46**, II, 107 nota), dovuta all'ambiente debolmente alcalino in cui si opera: la p-nitrofenilidrossilammina, condensandosi con il p-nitro-nitrosobenzolo presente, fornirebbe il p-p'-dinitroazossibenzolo.

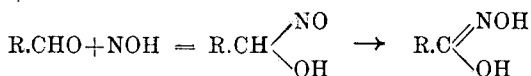
Anche Bamberger, descrivendo le proprietà del p-nitronitrosobenzolo (Ber., **36**, 3809) osserva un'alterazione di esso, per semplice cristallizzazione da ligroina (formazione di p-p'-dinitroazossibenzolo ?).

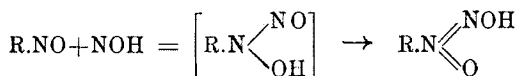
essere un sale complesso, tendenza probabilmente dovuta alla presenza del nitrogruppo.

Da questo sale abbiamo ottenuto la nitrosoarilidrossilammina libera, che fonde a 73-75° con vivace decomposizione, e che ha la proprietà, comune del resto a questa classe di composti, di alterarsi se scaldata con acidi minerali diluiti, e di dare fra gli altri prodotti il p-nitronitrosobenzolo; con acido nitroso si trasforma in sale di p-nitrofenildiazonio, isolato sotto forma di p-nitrobenzolazo-β-naftolo in combinazione con il β-naftolo.

La p-nitro-fenilnitrosoidrossilammina dà sali complessi con vari metalli, in vario grado stabili all'azione degli acidi minerali diluiti; il sale ferrico come quello rameico lo sono abbastanza, in misura molto minore quello di nichel, e quasi affatto quello di cobalto.

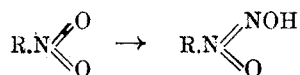
Confrontando la reazione fra acido nitroidrossilamminico (nitrossile) e nitrosoderivati con quella analoga fra lo stesso acido e le aldeidi, è da osservare che le classi di composti che prendono origine, cioè le nitrosoarilidrossilammine da una parte, gli acidi idrossammici dall'altra ([8]), dànno con i metalli sali complessi. Vogliamo anche osservare che, come nell'azione del nitrossile sopra le aldeidi, la formazione degli acidi idrossammici è preceduta da una *colorazione verde-azzurra* dovuta al nitrosoalcool ([9]):

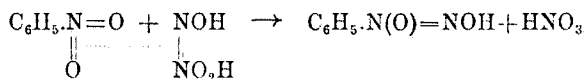
$$R.CHO+NOH = R.CH\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown OH\end{matrix} \rightarrow R.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NOH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

così potrebbe pensarsi che la *colorazione rosso-intensa*, la quale prende origine fugacemente, in certe condizioni, mescolando soluzioni di p-nitronitrosobenzolo e di sale sodico della nitroidrossilammina, fosse dovuta ad una forma labile, rappresentata dall'antica formola che si attribuiva da Bamberger alle arilnitrosoidrossilammine:

$$R.NO+NOH = \left[R.N\begin{matrix}\diagup NO\\ \diagdown OH\end{matrix}\right] \rightarrow R.N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NOH\\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$$

([8]) *Weinland* e *Baier*, Ber., 53, 685 (1920). ([9]) *Baudisch* e *Coert*, Ber., 45, 1775 (1912).

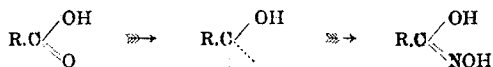
* * *

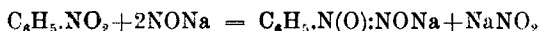
Non il nitrosogruppo soltanto reagisce con il nitrossile per dare le arilnitrosoidrossilammine: le nostre esperienze portano a concludere che anche *il radicale* $-NO_2$ *dei derivati aromatici si trasforma mediante il nitrossile nel gruppo che è proprio delle arilnitrosoidrossilammine* (10):

$$R.N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix} \rightarrow R.N\begin{smallmatrix}\nearrow NOH\\ \searrow O\end{smallmatrix}$$

Poteva pensarsi che a tale trasformazione, compiuta con l'acido nitroidrossilamminico (gli acidi idrossilamminsolfonico e benzolsolfidrossammico, entrambi capaci di fornire >NOH, non furono da noi esaminati), concorressero in quantità equimolecolari quest'acido e il nitroderivato:

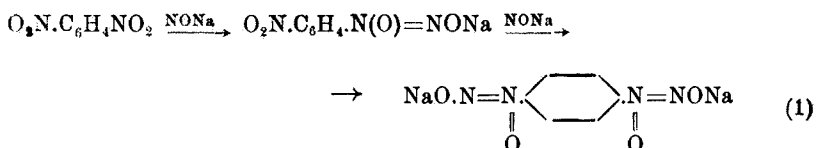
$$\begin{matrix} C_6H_5.N=O & + & NOH \\ \| & & | \\ O & & NO_2H \end{matrix} \rightarrow C_6H_5.N(O)=NOH + HNO_3$$

cioè che l' ossigeno del nitrogruppo si portasse, come è tendenza di questo elemento, ad accumularsi, anzichè al termine >NOH (con formazione di acido nitroso), all'altro termine $>NO_2H$, una specie di acido nitroso nascente, con formazione di acido nitrico. Però fra i prodotti di reazione non abbiamo potuto riscontrare la presenza di nitrato sodico, e quindi si può ritenere che l'ossidazione del nitro-gruppo si esercita sul nitrossile, che dall'acido nitroidrossilamminico si libera, trasformandolo in acido nitroso. Se così è, concorrono alla formazione delle arilnitrosoidrossilammine due o più molecole di nitrossile (ciò che ha luogo praticamente, poichè s'impiegano due molecole di sale sodico della

(10) Il carbossile degli acidi aromatici, invece, non manifesta questa proprietà ossidante, non viene cioè ridotto dal nitrossile a gruppo aldeidico (sotto forma di acido idrossammico):

$$R.C\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow O\end{smallmatrix} \ggg\!\!\rightarrow R.C\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow \cdot\end{smallmatrix} \ggg\!\!\rightarrow R.C\begin{smallmatrix}\nearrow OH\\ \searrow NOH\end{smallmatrix}$$

nitroidrossilammina, da cui questo si libera) per ogni nitro-gruppo presente, e la trasformazione si potrà ridurre schematicamente a:

$$C_6H_5.NO_2+2NONa = C_6H_5.N(O):NONa+NaNO_2$$

Abbiamo ottenuto le nitrosoidrossilammine dal nitrobenzolo, p-nitrotoluolo, m-binitrobenzolo, p-p'-dinitroazobenzolo, p-dinitrobenzolo. Da quest'ultimo siamo pervenuti in un primo tempo alla mononitroso-, che prima abbiamo descritto, e successivamente alla p-dinitrosoidrossilammina (sali sodici):

$$O_2N.C_6H_4NO_2 \xrightarrow{NONa} O_2N.C_6H_4.N(O)=NONa \xrightarrow{NONa}$$

$$\rightarrow NaO.N=\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}=NONa \qquad (1)$$

realizzando quella trasformazione che a Meisenheimer non era riuscita partendo dallo stesso composto e impiegando un termine più ridotto del nitrossile, l'idrossilammina.

La bis-(nitrosofenilidrossilammina) libera non fonde neppure ad alta temperatura, e non siamo riusciti ad ottenerla allo stato perfettamente puro, perchè si altera con grande facilità; scaldata con acidi minerali diluiti, forma p-dinitrosobenzolo, probabilmente identico a quello che Nietzki [11] ha ottenuto per ossidazione con ferricianuro dalla p-chinondiossima. Il p-dinitrosobenzolo, a differenza di altri nitrosoderivati aromatici, non fonde, non possiede odore caratteristico, è pochissimo solubile nei solventi organici, è invece facilmente distillabile in corrente di vapore con colore giallo: si tratta probabilmente di un polimero, come è forse un polimero anche la dinitrosoidrossilammina anzidetta che in modo insolito non fonde, decomponendosi, neppure ad alta temperatura.

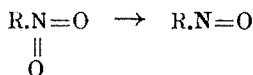
Essa dà dei sali complessi: il sale ferrico è appena solubile nei solventi organici e non viene alterato dal HCl diluito; quello di argento, a differenza dei sali di argento di altre nitrosoarilidrossilammine, facilmente decomponibili, è stabile in sospensione acquosa anche a 100° e non esplode.

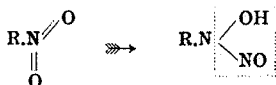
[11] Ber., 20, 615 (1887).

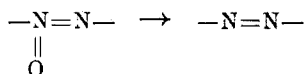
Il sale sodico della p-bis(nitrosofenilidrossilammina) non siamo riusciti ad ottenerlo allo stato puro; oltre al fatto che si tratta di un sale che non presenta differenze sensibili di solubilità acquosa a caldo e a freddo, noi riteniamo che questa difficoltà abbia origine in quanto che operando in soluzione acquosa, nel sale sodico della p-nitro-fenilnitrosoidrossilammina [dal quale si parte per ottenere la (1)] avvenga in piccola quantità *una sostituzione del gruppo -NO_2 con -OH*, per modo che si ha il sale di una ossinitrosofenilidrossilammina: $HO.C_6H_4.N_2O_2Na$. il quale sarà con probabilità difficilmente separabile dall'altro sale. È solo un'ipotesi che noi vogliamo avanzare, appoggiata ai due fatti: 1° che nella reazione si ha svolgimento di acido nitroso libero, benchè si parta da sali sodici; 2° che facendo agire il sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico sopra la soluzione calda acquoso-alcoolica del p-dinitrobenzolo si ha in quantità non trascurabile sviluppo di vapori nitrosi e la formazione di p-nitrofenetolo: $O_2N.C_6H_4.NO_2 \rightarrow C_2H_5O.C_6H_4.NO_2$. Questo fatto è interessante, perchè, sebbene sia nota la mobilità di un nitrogruppo del o- o p-dinitrobenzolo, ed ancor più di un trinotroderivato, la sostituzione di esso con altri guppi non ha luogo in genere a temperatura così bassa e così facilmente; crediamo non estranea in questo caso l'influenza dell'acido nitroidrossilamminico attraverso una labile addizione nella molecola.

* * *

Abbiamo accennato in precedenza ad una certa analogia fra nitroderivati e azossicomposti, ed è prevedibile che, come nei primi il nitrossile determina una riduzione [12] effettuando il passaggio seguente che con altri mezzi non è facile raggiungere, poichè di solito la riduzione procede oltre:

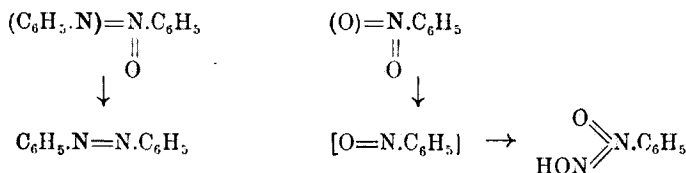
$$\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{R.N}{=}O \longrightarrow R.N{=}O$$

(12) Questa trasformazione potrebbe avvenire attraverso un termine di addizione del nitrossile al nitrogruppo, come p. es.:

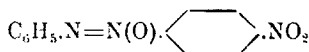
$$\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{R.N}{\nearrow\!\!\!\!\!/}O \quad \twoheadrightarrow \quad R.N\begin{cases}OH\\NO\end{cases}$$

(il nitrosoderivato viene captato sotto forma di nitrosoarilidrossilammina), così negli azossicomposti abbia luogo una riduzione ad azoderivati:

$$\underset{\underset{O}{\|}}{-N}=N- \rightarrow -N=N-$$

Scaldando una soluzione acquoso-alcoolica di *azossibenzolo* con sale sodico della nitroidrossilammina, si ottiene azobenzolo e insieme un sale colorato in arancione, che ancora non abbiamo studiato e che forse potrebbe avere questa costituzione: $C_6H_5.N(:NONa)=N.C_6H_5$. Confrontando con il comportamento del nitrobenzolo si ha:

$$(C_6H_5.N)=\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5 \qquad (O)=\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$C_6H_5.N=N.C_6H_5 \qquad [O=N.C_6H_5] \rightarrow \begin{matrix} O \\ HON \end{matrix}\!\!>N.C_6H_5$$

Anche dal *p-p'-dinitroazossibenzolo* insieme ad altri prodotti abbiamo ottenuto il p-p'-dinitroazobenzolo, e così pure dal *p nitroazossibenzolo:*

$$C_6H_5.N=N(O).\langle\quad\rangle.NO_2$$

il p-nitroazobenzolo.

Ma anche altri reattivi sono capaci di ridurre i nitroderivati: tra questi la potassa alcoolica, che come è noto trasforma questi in azossiderivati, i quali quindi sono stabili a questo reattivo. Non però tutti gli azossicomposti rimangono inalterati: noi abbiamo osservato che in modo inaspettato vengono ridotti nei rispettivi azoderivati il trisazossibenzolo e il mono-azossi-bisazo-benzolo ([13]) seguenti:

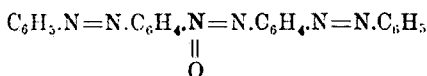
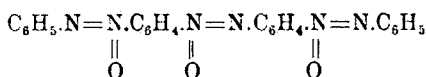
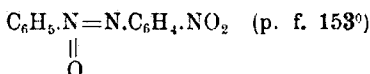
([13]) **Entrambi i composti ricordano nel loro comportamento rispetto alla potassa alcoolica i nitroderivati:**

1) $O=N.C_6H_5$ (O si stacca) — ***il nitrosobenzolo che in un primo tempo si forma,*** **reagisce con la potassa alcolica trasformandosi in azossibenzolo e nitrobenzolo (che nuovamente si riduce);**

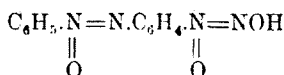
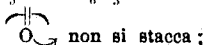
$$\begin{array}{l}C_6H_5.N=N.C_6H_4.N=N.C_6H_4.N=N.C_6H_5\\ \quad\ \ \|\qquad\quad\ \|\qquad\qquad \|\\ \quad\ \ O\qquad\quad O\qquad\quad\ \ O\end{array}$$

$$\begin{array}{l}C_6H_5.N=N.C_6H_4.N=N.C_6H_4.N=N.C_6H_5\\ \qquad\qquad\qquad\quad \|\\ \qquad\qquad\qquad\quad O\end{array}$$

Azione dell'idrossilammina sul p-nitro α-azossibenzolo:

$$\begin{array}{l}C_6H_5.N=N.C_6H_4.NO_2 \quad (p.\ f.\ 153^0)\\ \qquad\ \ \|\\ \qquad\ \ O\end{array}$$

Gr. 1,2 di nitroazossibenzolo finamente polverizzato, si aggiungono a 0° ad una soluzione filtrata ottenuta da gr. 0,7 di cloridrato di idrossilammina (1 mol.) e da gr. 0,8 di potassio (2 mol.) in 25 cc. di alcool assoluto. Le particelle dell'azossicomposto che cadono nella soluzione presentano un cambiamento di colore dal giallo all'aranciato, al verde scuro con intonazione giallo-marrone, e il liquido assume lo stesso colore; si nota debole sviluppo di gas e odore di ammoniaca. Dopo 24 ore si filtra a pompa e il residuo per la massima parte è il sale potassico della nitrosoidrossilammina: scagliette lucenti marroni, poco solubili in acqua. Si sospendono in acqua, triturando in un mortaio, e si filtra, lavando abbondantemente con acqua, per modo che insolubile in essa rimane solo una piccola quantità di nitroazossibenzolo inalterato: il filtrato, colorato in giallo con tendenza all'aranciato, si raffredda a 0°, si satura con etere che resta incoloro, e poi si acidifica con H_2SO_4 diluito fino a reazione debolmente acida. L'aggiunta di questo determina nel liquido la formazione di un precipitato voluminoso bianco, e il liquido si scolora. Si estrae la nuova sostanza facilmente con etere; il liquido etereo, arancione, seccato, si concentra nel vuoto e così cristallizza la nitrosoidrossilammina:

$$\begin{array}{l}C_6H_5.N=N.C_6H_4.N=NOH\\ \qquad\ \ \|\qquad\qquad \|\\ \qquad\ \ O\qquad\quad\ \ O\end{array}$$

---

2) invece in $C_6H_5.N=N.C_6H_5$ (O) non si stacca;

3) $C_6H_5.N=N.C_6H_4.N=N.C_6H_4.N=N.C_6H_5$ — si stacca O, O si stac., O si stacca

D. Bigiavi.

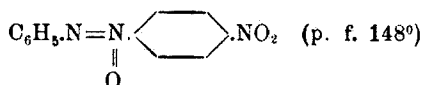
in scagliette aranciate che fondono in liquido bruno a 90-92° decomponendosi vivacemente.

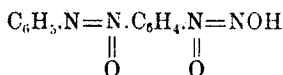
trov. %: N 22,33; 22,27.

per $C_{12}H_{10}O_3N_4$ calc. : 21,70.

La nitrosoidrossilammina è solubile a caldo in idrato potassico diluito, e per raffreddamento si separa il sale potassico in minuti aghetti aranciati. La soluzione di questo sale dà con i seguenti reattivi: $Co(NO_3)_2$, precipitato fioccoso giallo aranciato, insolubile in HCl dil.; $Ni(COCH_3)_2$, precipitato marrone chiaro; $ZnCl_2$, precip. rosso aranciato; $FeCl_3$, marrone scuro; $HgCl_2$, precip. gelatinoso giallognolo.

Azione dell'idrossilammina sul p-nitro-β-azossibenzolo:

$$C_6H_5.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.NO_2 \quad \text{(p. f. 148°)}$$

Si eseguisce la reazione con le medesime proporzioni della precedente; la porzione insolubile assume tinte che vanno gradatamente dall'aranciato al verde e si ha un leggero sviluppo di gas. Dopo 24 ore si filtra a pompa e il precipitato, che in gran parte è costituito dal sale potassico della nitrosoidrossilammina, si stempera in un mortaio con acqua: insolubile in questa resta una miscela (gr. 0,4) di sostanza di partenza inalterata e di p.nitroazobenzolo, che si separano cristallizzando frazionatamente dal benzolo. Il sale si scioglie in molta acqua e nel modo anzidetto si libera con etere la idrossilammina corrispondente. Dalla soluzione eterea, colorata in arancione, ben secca, per concentrazione si separano gr. 0,3 di:

$$C_6H_5.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}NOH$$

in scagliette aranciate che fondono con vivace sviluppo di gas a 97-98°:

trov. %: N 22,06.

per $C_{12}H_{10}O_3N_4$ calc. : 21,70.

Questa nitrosoidrossilammina dà un sale con la fenilidrazina; sciolta in etere, per aggiunta di un leggero eccesso di fenilidrazina, dà un precipitato di minutissimi cristallini sacchariformi, debolmente aranciati;

questi si filtrano lavando bene con etere anidro. Scaldati rapidamente, fondono in un liquido rosso a 117° con decomposizione vivace.

trov. %: N 23,15.

per $C_{12}H_{10}O_3N_4 + C_6H_5NHNH_2$ calc. : 22,95.

La stessa nitrosoidrossilammina dà un sale con idrossilammina, che si separa mescolando una soluzione eterea della prima con una alcoolica della seconda, sotto forma di precipitato di minuti cristallini giallo-chiari, che lavati e seccati imbruniscono verso 160° e fondono in un liquido rosso a 200-204° con sviluppo vivace di gas.

I sali con i vari metalli, che si ottengono come precipitati, mescolando soluzioni acquose del sale potassico con soluz. pure acquose dei sali inorganici di vari metalli, hanno in generale l'aspetto di quelli descritti ottenuti dall'altra isomera nitrosoidrossilammina: Co·· precipitato fioccoso giallo-aranciato; Ni·· grigio-verdastro; Cu·· grigiastro; Bi··· aranciato; Cd aranciato; Zn precipitato gelatinoso aranciato; Pb·· giallo-cromo; Fe··· marrone; Hg·· precipitato gelatinoso bianco che si separa dopo poco tempo; Al rosso-aranciato. Il sale potassico cristallizza dall'acqua in aghetti gialli lucenti, che imbruniscono a 245° e a 260° si sono trasformati in una polvere scura; a temperatura più elevata si decompone svolgendo fumi.

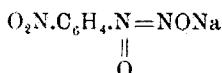
Il sale ammonico si forma facendo gorgogliare ammoniaca secca nella soluzione in etere anidro della nitrosoidrossilammina; precipitato cristallino giallo, che viene lavato abbondantemente con etere, in cui è insolubile. Fonde ad alta temperatura in un liquido nero e dopo la fusione si svolgono vapori rossastri.

trov. %: N 25,50.

per $C_{12}H_{13}O_3N_5$ calc. : 25,45.

Durante la combustione 1/5 dell'azoto totale si svolge già a temperatura poco elevata e questo è certamente dovuto allo svilupparsi dell'azoto ammoniacale.

Sale sodico della p-nitro-fenilnitrosoidrossilammina:

$$\begin{array}{c} O_2N.C_6H_4.N{=}NONa \\ \| \\ O \end{array}$$

Si prepara facendo agire il sale della nitroidrossilammina sul p.nitronitrosobenzolo. Il metodo migliore per ottenere quest'ultimo è quello di Bamberger ([14]) che consiste nell'ossidare la p.nitroanilina con monoper-

([14]) Ber., 36, 3808 (1903).

solfato sodico: abbiamo trovato conveniente impiegare l'ammina, anzichè in polvere sottile sospesa in acqua come suggerisce Bamberger, in finissima sospensione ottenuta sciogliendola in acqua bollente e raffreddando quindi rapidamente: in tal caso il nuovo precipitato che presto si forma per l'aggiunta dell'ossidante (circa 4 ore) risulta p.nitronitrosobenzolo pressochè puro.

Gr. 1 di nitronitrosobenzolo si sciolgono a caldo in 25 cc. di alcool; si aggiungono poi 50 cc. d'acqua; si risepara il composto in minutissimi aghetti giallo-crema che impigliano tutto il liquido. Si aggiungono a piccole porzioni, agitando, *a freddo*, gr. 0,9 (1 mol.) di sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico. La prima aggiunta del sale produce nel punto in cui cade una colorazione rosso-fragola; agitando, questa colorazione si comunica a tutto il liquido, e diviene con le successive aggiunte marrone-bruno. Il nitronitrosobenzolo ancora inalterato passa lentamente in soluzione. Si scalda allora a 80° per 10' e in seno al liquido si formano dei fiocchi voluminosi gialli (gr. 0,2), che sono di p.p'.dinitroazossibenzolo quasi puro [15]; dal liquido idroalcoolico filtrato si distilla a pressione ridotta il solvente fino a forte concentrazione: cristallizza il sale in squame giallo-marroni brillanti assieme al nitrito sodico formatosi. Si spreme alla pompa lavando con poca acqua per asportare quest'ultimo, e il residuo si cristallizza da poca acqua, nella quale è facilmente solubile con colore rosso-aranciato; si separano grosse tavole o prismi rifrangenti color granato che presentano un'estinzione retta ed appartengono al sistema trimetrico o monoclino. Il sale sodico della p.nitrofenilnitrosoidrossilammina, polverizzato, assume una tinta giallo-marrone; fra 80° e 100° aderisce alle pareti del tubicino di fusione, a 100° ritorna compatto e a 140° diviene giallo-chiaro; a 200° comincia a scurire; a 260° è completamente annerito, poi fonde in un liquido bruno. Su lamina di platino deflagra. Il sale contiene 5 mol. di acqua di cristallizzazione, che non perde all'aria, ma solo gradatamente nel vuoto e a 100°:

(15) Non risulta presente in questo precipitato, insolubile nel liquido acquoso-alcoolico, il p-dinitrobenzolo, che avrebbe dovuto distillare in corrente di vapore. Se il sale sodico della nitroidrossilammina è in eccesso (1,5 mol.), il precipitato che si ottiene, anzichè p-p'-dinitroazossibenzolo, è p-p'-dinitroazobenzolo, in grossi fiocchi rossi: cristallizzati da benzolo, si hanno prismi lucenti rossi p. f. 216° (p. f. misto con campione id.).

trov. %: N 20,38.
per $C_{12}H_8O_4N_4$ calc. : 20,59.

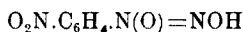
perdita di peso dopo 12 ore in essiccatore a vuoto . . 24,37 %
per $C_6H_4O_4N_3Na.+5H_2O-4H_2O$, perdita di peso calc. . 24,42 %
perdita di peso dopo 15 giorni, in essiccatore a vuoto,
fino a costanza di peso . . . . 26,09 %
per $C_6H_4O_4N_3Na+5H_2O-4^1/_2H_2O$, perdita di peso calc. . 25,95 %
perdita di peso dopo 3 ore a 100° . . . . . 30,46 %
per $C_6H_4O_4N_3Na+5N_2O-5H_2O$, perdita di peso calc. . 30,50 %

trov. %: N 20,54 ; Na 11,24.
per $C_8H_4O_4N_3Na$ calc. : 20,50 ; 11,22.

Il sale anidro è poco solubile a freddo in alcool assoluto con colorazione giallo-aranciata ; per prolungata ebollizione a ricadere, passa in soluzione con tinta rosso-aranciata e per raffreddamento si separa sotto forma di minuti aghetti gialli, che a freddo impigliano tutto il liquido ; filtrati e lasciati all'aria, ancora imbevuti di alcool, assumono rapidamente un colore rosso-aranciato perchè il sale si idrata.

Se nella preparazione si scioglie il sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico in acqua. si aggiunge un poco di etere acetico, e poi il il p.nitronitrosobenzolo, scaldando a 50-60°, compare una colorazione *rosso-scura* del liquido, mentre il nitrosoderivato passa in soluzione. Questa colorazione persiste per mezz'ora e poi diminuisce di intensità fino a giallo-chiaro (soluzione diluita). Eseguendo l'esperienza con soluzione acetonica di nitronitrosobenzolo si ha nella zona di contatto un anello rosso-bruno, che tosto scompare.

p-Nitro-fenilnitrosoidrossilammina :

$$O_2N.C_6H_4.N(O)=NOH$$

Ad una soluzione concentrata acquosa del sale sodico, raffreddata a 0°, si aggiunge H_2SO_4 dil. fino a debole reazione acida : precipitato cristallino finissimo quasi bianco, leggermente colorato in giallo, che imbeve il liquido. Si filtra a pompa, lavando con poca acqua, fino a reazione neutra ; le acque di lavaggio sono debolmente colorate in giallo verdastro. Si ottiene così la nitrosoidrossilammina come sostanza bianca cristallina, facilmente alterabile ; si essicca nel vuoto, tenendola al riparo della luce ; fonde a 75° con vivace decomposizione e sviluppo di gas.

trov. %: N 22,46.
per $C_6H_5O_4N_3$ calc. : 22,96.

La sostanza, tenuta in essiccatore, perde continuamente di peso; dopo 4 giorni fonde in gran parte a 75-80°, ma senza decomposizione vivace, non è più completamente solubile in idrato potassico diluito e la porzione insolubile, giallo-marrone, fondente fra 95° e 105°, è costituita in gran parte da p-nitro-nitrosobenzolo facilmente distillabile in corrente di vapore.

La nitrosoidrossilammina, bollita con acqua, svolge acido nitroso e lascia distillare nitroso-nitrobenzolo.

Con acido nitroso dà sale di p-nitrofenildiazonio: ad una piccola porzione di sale sodico, sciolta in acqua e acidificata con HCl, si aggiunge nitrico sodico in lieve eccesso e si lascia a sè; dopo poco, il precipitato formatosi è passato quasi tutto in soluzione e il liquido si è colorato in giallo pallido; si filtra e il liquido si versa in una soluzione alcalina di β-naftolo: si ha così un precipitato rosso-bruno che fonde a 247° e il cui punto di fusione con il p-nitrobenzolazo-β-naftolo non varia.

Con fenilidrazina dà un sale poco solubile: sciogliendo in etere la nitrosoidrossilammina e aggiungendo un lieve eccesso di fenilidrazina, si forma un precipitato di scagliette madreperlacee lucenti giallo-chiare, pochissimo solubili in etere. le quali fondono in un liquido rosso a 90,5° con decomposizione vivace e sul tubicino di fusione rimane una trama di lunghi aghi rosso-scuri che fondono intorno a 140° senza decomposizione.

trov. %: N 23,50.

per $C_6H_5O_4N_3 + C_6H_8N_2$ calc. : 24,06.

Sali della p-nitrofenilnitrosoidrossilammina:

Sale ammonico (p-nitro-cupferron). — Si prepara facendo gorgogliare ammoniaca gassosa anidra nella soluzione eterea della nitrosoidrossilammina: precipitato cristallino pesante color giallo-uovo. A 80° diviene roseo carnicino, a 145° fonde in un liquido bruno con sviluppo di gas. Si altera col tempo dando nitroso-nitrobenzolo. È assai solubile in acqua.

trov. %: N 27,53.

per $C_6H_8O_4N_4$ calc. : 28,00.

Sale d'argento. — Precipitato fioccoso biancastro che col tempo assume struttura cristallina sotto forma di aghetti leggermente iridescenti; si ottiene aggiungendo una soluzione di nitrato di argento ad una di sale sodico. È assai stabile, anche in seno al liquido; all'ebollizione si altera

lentamente separando argento metallico e mandando odore di nitrosobenzolo (?). La stabilità relativamente grande di questo sale contrasta con la poca stabilità del sale argentico della nitrosofenilidrossilammina che già a temperatura ordinaria si altera dando nitrosobenzolo, ossido di azoto ed argento; questi due ultimi prodotti provengono dalla scissione del termine: NO.Ag.

Una stabilità ancora più grande presenta il sale d'argento della p-dinitrosofenilendiidrossilammina. È interessante notare che tanto quest'ultimo sale quanto quello della p-nitrofenilnitrosoidrossilammina non sono esplosivi, contrariamente a quanto si verifica per molti sali d'argento di ossime; questo sarà forse dovuto al fatto che l'argento si separa per conto suo, senza che contemporaneamente avvenga la disgregazione della molecola.

Sale di bario. — Poco solubile anche a caldo in acqua; precipitato fioccoso giallo-crema. Fonde a 260° in un liquido nero con sviluppo di gas. Contiene 3 molecole d'acqua di cristallizzazione che perde in essiccatore a vuoto.

trov. %: 9,74.
per H_2O calc. : 9,73.
trov. %: N 16,31.
per $C_{12}H_8O_8N_6Ba$ calc. : 16,70.

Sale di ferro. — Precipitato fioccoso dello stesso aspetto dell'idrato ferrico. Solubile in benzolo e in cloroformio con colorazione rossa, pochissimo in etere e in alcol; dall'acetone si separa in cristallini rosso-marroni brillanti che fondono a 202° con vivacissima decomposizione.

trov. %: N 20,71.
per $[C_6H_4O_4N_3]_3Fe'''$ calc. : 20,94.

La soluzione acetonica del sale, diluita con acqua ed acidificata con HCl, non dà quasi colorazione con solfocianato potassico nè con ferrocianuro: con quest'ultimo solo dopo un certo tempo si va formando una colorazione leggera azzurra che va aumentando. Anche il solfuro ammonico dà un precipitato bruno dopo qualche tempo.

Sale di rame. — Precipitato gelatinoso verde azzurro. Poco solubile in acetone bollente con colorazione verde, molto in piridina con colore verde scuro. Da questo solvente si separa sotto forma di cristalli lucenti allungati, di colore verde scurissimo, che contengono piridina; scaldati a 100° perdono la lucentezza ed assumono un colore azzurro chiaro.

trov. %: N 19,24.
per $[C_6H_4O_4N_3]_2Cu$ calc. : 19,60.

A 200° scurisee e fonde decomponendosi vivacemente a 250°.

Sale di nichel. — Si prepara come i precedenti dal sale sodico in soluzione acquosa; aggiungendo soluzione di cloruro di nichel goccia a goccia, si ha in un primo tempo un precipitato giallo verde che si discioglie nel liquido, contenente un eccesso del sale sodico, e poi si separa per ulteriore aggiunta di cloruro di nichel. Il sale non è solubile in cloroformio, poco in acetone, molto in piridina; bagnato con qualche goccia di questo solvente, assume una colorazione verde cupissima e si riscalda notevolmente. Da soluzione concentrata, cristallini verde-erba che schiariscono all'aria per perdita di piridina. A 225° scurice, e con abbondante sviluppo di gas fonde a 249°.

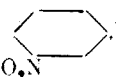
trov. $^0/_0$: N 19,90.

per $[C_6H_4O_4N_3]_2Ni$ calc. : 19,88.

Sale di cobalto. — Come quello di nichel, in un primo tempo si ridiscioglie nell'eccesso della soluzione del sale sodico. Precipitato sottile colorato in giallo crema. Da acetone, in cui è lentamente solubile a caldo, si separa in sottilissimi aghetti argentei colorati in giallo marrone chiaro. In piridina è facilmente solubile e si separano cristallin rosso violacei che divengono rosso scuri quando siano seccati a 100°; fondono a 222° decomponendosi.

trov. $^0/_0$: N 19,78.

per $[C_6H_4O_4N_3]_2Co$ calc. : 19,86.

Trasformazione dei nitroderivati aromatici in sali sodici delle arilnitrosoidrossilammine.

a) *nitrobenzolo.* — A gr. 0,5 di nitrobenzolo sospeso in 20 cc. di acqua si aggiungono a piccole porzioni gr. 1 di sale sodico dell' acido nitroidrossilamminico, cioè un forte eccesso rispetto alle due molecole previste per la reazione. Si scalda, il liquido si colora in giallo verdognolo e a freddo si separano grosse gocce di nitrobenzolo; si pone allora in capsula per concentrare il liquido a 50-60°, e quindi si aggiunge ancora 1 grammo di sale sodico, che si imbeve di nitrobenzolo. In breve tempo quasi tutto il nitroderivato è scomparso e il liquido bianco giallastro si svapora, aggiungendovi acqua per 4 volte a fine di distruggere l'eccesso di acido nitroidrossilamminico. Dal liquido assai concentrato si separa una massa di squamette lucenti untuose bianche, che si filtra a pompa, lavando con poca acqua; nelle acque madri si accumula il nitrito sodico mentre il residuo è il sale sodico della nitrosofenilidrossilammina. Questo si riconosce come tale perchè dà un sale

di bario poco solubile, perchè acidificato con acido solforico diluito e quindi scaldato dà nitrosobenzolo, infine perchè dalla soluzione acida per aggiunta di nitrito sodico si forma sale di diazonio (identificato come benzolazo-β-naftolo).

b) *p-nitrotoluolo.* — Come il nitrobenzolo dà nelle stesse condizioni origine al sale sodico della nitro-p-tolilidrossilammina. Abbiamo voluto vedere se nella reazione si formava nitrato sodico, oltre al sale sodico della nitroso-p-tolilidrossilammina e a nitrito sodico (quest'ultimo assieme a protossido di azoto e idrato sodico è il prodotto della decomposizione di una soluzione acquosa di sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico). Nitrato e nitrito sono assai più solubili del sale della nitrosoidrossilammina; perciò portando a secco le acque madri acquose, dopo separazione di quest'ultimo, abbiamo ottenuto una miscela di sali nella quale non era agevole ricercare il nitrato sodico: si risolve la questione, estraendo a lungo la miscela ben secca con alcool assoluto, che, come è noto, scioglie assai bene il nitrito; nel residuo dell'estrazione doveva accumularsi il nitrato sodico, insieme al sale sodico della nitroso-p-tolilidrossilammina ancora in piccola quantità presente, quasi insolubile in questo solvente. Per separare questi ultimi due sali, alla loro soluzione acquosa abbiamo aggiunto acetato di bario goccia a goccia fino a che non si aveva più precipitato; si filtra e nel filtrato si ricerca l'acido nitrico con una soluzione debolmente acetica di « nitron »: si ha una leggera opalescenza, ma nessun precipitato biancasto: *assenza di nitrati* (16).

c) *m binitrobenzolo.* — In soluzione idroalcoolica scaldando a 80° per circa 1 ½ ora con un eccesso di sale sodico della nitroidrossilammina (gr. 3 per 1 gr. del m-binitrobenzolo). Per raffreddamento, dalla soluzione rosso violacea si ha una massa di cristalli filiformi sottili giallo-marroni. Si distilla la maggior parte del solvente a pressione ridotta, e il residuo, filtrato a pompa, si ricristallizza da poca acqua: minuti cristallini gialli del sale sodico della m-nitro-fenilnitrosoidross lammina.

trov. %: Na 10.80.

per $C_6H_4(NO_2)$.N(O)NONa calc. : 11,22.

(16) Il « nitron » in soluzione debolmente acetica, mentre in presenza di nitrati dà un voluminoso precipitato biancastro, con nitrito dà una leggera effervescenza e dopo qualche tempo formazione di una piccola quantità di precipitato giallo-sporco che si scioglie alla superficie del liquido; con sale sodico della nitrosofenilidrossilammina *non dà precipitato;* con sale sodico dell'acido diazobenzolico si ha *un precipitato bianco lattiginoso,* che dopo un certo tempo si deposita alle pareti della provetta come un velo di aspetto resinoso.

Il sale è lentamente solubile in alcool assoluto con colorazione gialla e si separa in aghi gialli che imbruniscono verso 200°. Su lamina di platino fondono ad alta temperatura in liquido bruno con decomposizione.

Dalla soluzione acquosa del sale sodico, acidificata fino a debole reazione acida con acido solforico diluito, si ha la *m-nitro-fenilnitrosoidrossilammina* in squamette cristalline bianche che fondono a 75-76° in liquido bianco giallastro, che si altera decomponendosi con vivace sviluppo di gas. È abbastanza stabile in essiccatore.

trov. %: N 22,78.

per $C_6H_5O_4N_3$ calc. : 22,96.

La nitrosoidrossilammina è poco solubile in acqua; in grande strato acquoso è colorata in giallo verdastro. Scaldata con acido solforico diluito, si decompone dando m-nitro-nitrosobenzolo, che distilla; con acido nitroso dà sale di m-nitrofenildiazonio, identificato come m-nitrofenilazo-β-naftolo (lamine rosse da benzolo, fondenti a 192°).

d) *p-binitrobenzolo.* — Dà anch' esso la nitrosoidrossilamina. Gr. 1.75 di p binitrobenzolo si sciolgono a caldo in 75 cc. di alcool; si diluisce quindi con acqua (30 cc.). A piccole porzioni si aggiunge un eccesso (gr. 5,2) di sale sodico dell'acido nitroidrossilaminico e si scalda a 50-60°. Si nota uno sviluppo abbondante di vapori di ipoazotide. Il colore del liquido passa dal giallo all'arancione e infine ad un rosso scuro; non si ha più separazione di cristalli a freddo, o per lo meno molto lentamente. La reazione è allora terminata e si distillano a pressione ridotta circa $^2/_3$ del solvente; si separano per filtrazione a freddo degli aghetti biancastri di odore dolciastro (gr. 0,75) di *p-nitrofenetolo* (purificati da alcool p. f. 57-58°; con HNO_3 d. 1,48 formazione di 2 4-dinitrofenetolo p. f. 86°). Il filtrato, concentrato ancora, separa a 0° una massa di sottili lamine giallo-aranciate, splendenti (gr. 1,4). Filtrate a pompa, lavate con poca acqua e ricristallizzate, si hanno per analisi. È il sale sodico della p nitro-fenilnitrosoidrossilammina, identico a quello precedentemente descritto.

perdita % in peso dopo 2 ore a 100° trov.: % H_2O 30,65.

per ($C_6H_4O_4N_3Na5H_2O—5H_2O$) perdita calc.: % 30,50.

Sopra la sostanza essiccata:

trov. %: N 20,52.

per $C_6H_4O_4N_3Na$ calc. : 20,50.

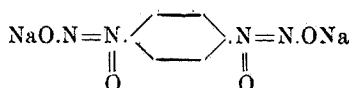
Da questo sale nello stesso modo come precedentemente, abbiamo ottenuto la *p-nitro-fenilnitrosoidrossilammina* fondente a 73-75° con decomposizione

trov. %: N 22,61.

per $C_6H_5O_4N_3$ calc. : 22,96.

Essa è identica nel comportamento a quella già avanti descritta.

e) *sale sodico della p-nitro-fenilnitrosoidrossilammina.* — Dà origine a:

$$\begin{array}{c} NaO.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.ONa \\ \quad\ \| \qquad\qquad\quad \| \\ \quad\ O \qquad\qquad\quad O \end{array}$$

Gr. 4 del sale cristallizzato (con 5 mol. H_2O) si sciolgono in 50 cc. acqua; si aggiungono a poco a poco gr. 3,5 di sale della nitroidrossilammina e si scalda a 50 60°. Il liquido schiarisce passando dal rosso ad un giallo bruno e si va separando una sostanza in blocchetti marroni chiari. Si nota la presenza di acido nitroso libero. Si concentra a pressione ridotta e il residuo si filtra a pompa: si ha il sale sodico della dinitrosofenilendiidrossilammina in scaglie pastose tenaci color terra d'ombra. Esso non presenta grandi differenze di solubilità a caldo e a freddo; conviene sbriciolare il sale, sospenderlo in poca acqua scaldata a 80 90° e filtrare rapidamente: il residuo, che è assai schiarito, sciolto in acqua, per lento svaporamento si rideposita sulle pareti della capsula e alla superficie come una crosta color giallo marrone con una leggera intonazione rosea: infine si lava a lungo con alcool caldo. Il sale comincia ad imbrunire verso 250°; su lamina di platino annerisce e poi deflagra senza fondere. Contiene una mol. acqua di cristallizzazione che perde nel vuoto

trov. %: 6,73.

per H_2O calc. : 6,92.

Sopra la sostanza essicata:

trov. %: N 22,59; Na 18,49.

per $C_6H_4O_4N_4Na$ calc. : 23,15; 19,00.

Dalla soluzione acquosa del sale sodico raffreddata a 0°, acidificata appena con H_2SO_4 dil., si ha la *bis-(nitroso idrossilammina)* sotto forma di un precipitato di minute squamette *bianche*, che anche nel vuoto e al riparo dalla luce hanno tendenza ad alterarsi assumendo una tinta giallastra. A 85° cominciano ad annerire, a 90° si ha una massa nera che si raccoglie nel tubicina a fusione; su lamina a temperatura elevata volatilizza senza lasciare residuo.

trov. %: N 27,28.

per $C_6H_6O_4N_4$ calc. : 28,29.

La p-dinitrosofenilendiidrossilammina, sospesa in acqua appena acidulata con acido solforico diluito, assume un colore giallo-crema; si avverte la presenza di acido nitroso. Distillando rapidamente in cor-

rente di vapore si ha schiumeggiamento del liquido, abbondante formazione di vapori nitrosi e quasi subito nel refrigerante aderisce un velo giallo-carico di *p-dinitrosobenzolo*: quest'ultimo si raccoglie sul filtro e, asciutto, si lava con benzolo caldo. Così purificato, a 184° comincia ad imbrunire, a 245° è quasi nero, senza però fondere.

trov. %: N 20,37.

per $C_6H_4O_2N_2$ calc. : 20,58.

Questo composto viene ossidato dall'acido nitrico: si scioglie in HNO_3 (d. 1,48) scaldando lievemente e per raffreddamento si separano aghetti giallo-chiari fondenti a 169° di p-dinitrobenzolo.

La dinitrosofenilendiidrossilammina dà con vari metalli dei sali complessi. Quello ferrico, precipitato rosso-scuro, insolubile o quasi in acetone e in piridina; a 200° imbrunisce e a 215° si decompone improvvisamente con fiamma e proiezione di particelle. Sospeso in acqua acidulata con HCl, non dà con ferrocianuro potassico colorazione azzurra altro che dopo un certo tempo e molto debole; se invece si scalda, colorazione e precipitato azzurro compaiono nettissimi.

f) *p-p'-dinitroazobenzolo.* — Anche questo composto dà una nitrosoidrossilammina con l'acido nitroidrossilamminico. Per la grande insolubilità dell'azoderivato, solo una parte di questo reagisce, se si fa uso di non molto grandi quantità di solvente (acetone+acqua). Si ottiene un sale sodico in fiocchetti giallo-aranciati, assai poco solubili in acqua con il medesimo colore. Dalla soluzione di questo sale con H_2SO_4 dil., si separa una sostanza in fiocchetti marroni scuri, presumibilmente una nitrosoidrossilammina.

Riduzione di azossiderivati mediante l'acido nitroidrossilamminico.

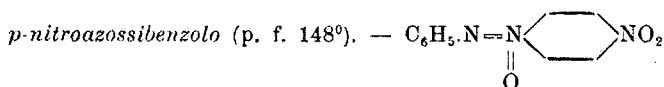
Azossibenzolo. — Una soluzione calda acquoso-alcolica di questo composto si colora in arancione per aggiunte di un eccesso (più di 2 mol.) di sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico. Concentrando il liquido in capsula in modo da scacciare completamente l'alcool, a freddo si separa una miscela di azo- e azossibenzolo, e il liquido, colorato in arancione, contiene un sale che ancora non abbiamo studiato.

p-p'-dinitroazossibenzolo. — Questo composto lo abbiamo preparato ossidando con acido peracetico il p-p'-dinitroazobenzolo ([17]); l'ossida-

([17]) Il p-p'-dinitroazobenzolo è stato da noi ottenuto condensando in soluzione acetica il p-nitro-nitrosobenzolo con la p-nitroanilina. La reazione procede lentissima e solo dopo un mese può dirsi completa. Ricordo a questo proposito l'azione ritardatrice che esercita il gruppo —NO_2 in alcuni derivati aromatici al compiersi delle reazioni. *Angeli,* Rend. Accad. Lincei, 3, [6], 453 (1926).

zione procede lentissima, anche scaldando a b. m. bollente, ma in compenso si forma dinitroazossibenzolo puro, esente da p-dinitrobenzolo. Fonde a 192°.

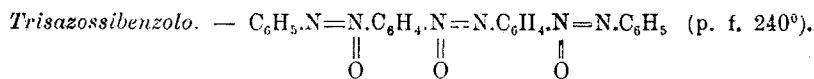
In soluzione idroalcoolica a caldo reagisce con il sale sodico della nitroidrossilammina: dalla soluzione divenuta rosso-scura, dopo $^1/_4$ ora, si separano a freddo aghetti rossi del p p'-dinitroazobenzolo (p. f. 216°) (circa 20 % dell'azossicomposto). Si filtrano e nel filtrato è contenuto probabilmente un sale sodico di una nitrosoidrossilammina, che non abbiamo esaminato.

p-nitroazossibenzolo (p. f. 148°). — $C_6H_5.N{=}N \langle\ \rangle NO_2$ (con $\| O$ sull'N)

Gr. 0,7 dell'azossicomposto si sciolgono a caldo in 70 cc. di alcool; si aggiungono 15 cc. di acqua e quindi a poco a poco, scaldando, gr. 1.4 di sale della nitroidrossilammina. Dopo due ore circa, si separa a freddo una polvere rosso mattone mista ad altri cristallini giallo marroni. Si filtra e il residuo si lava accuratamente con acqua per asportare un sale di una nitrosoidrossilammina, che non abbiamo studiato; rimane indisciolta una polvere di cristallini rosso mattone (gr. 0,4 che fondono quasi completamente a 130°, e fusione completa si ha soltanto a 250°). Da benzolo si hanno aghetti rossi di p-nitroazobenzolo p. f. 135°.

trov. %: N 18,57.

per $C_{12}H_9O_2N_3$ calc. : 18,50.

Azione della potassa alcolica sopra gli azossiderivati.

Trisazossibenzolo. — $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_5$ (p. f. 240°), con tre gruppi $\| O$

Gr. 0,4 di questa sostanza si sciolgono parzialmente in 80 cc. alcool amilico; si aggiunge una soluzione di gr. 2 di potassio sciolti in alcol amilico a cui si è addizionata un poco di acqua. Si fa bollire per 48 ore; sulle pareti della bevuta si vanno depositando delle squamette rosso mattone, lucenti, di aspetto molto diverso dagli aghi giallo dorati del composto di partenza. Si filtra per filtro semplice a freddo, lavando con acqua, e si ottengono gr. 0,3 di sostanza fondente a 230° circa; cristallizza da toluolo in scagliette untuose lucenti, rosse, che scaldate

rapidamente, fondono a 235°,5 in liquido rosso cupo, che per raffreddamento risolidifica. E' il *trisazobenzolo.*

trov. %: N 21,63.

per $C_{24}H_{18}N_6$ calc. : 21,54.

Nell'alcool amilico sta sciolta una piccola quantità di una polvere rosso-violacea.

Bisazoazossibenzolo. — $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.N{=}NC_6H_5$ (p. f. 215°).

Gr. 0,3 sciolti in 80 cc. alcool amilico si fanno bollire per 48 ore con una soluzione di 1 gr. KOH in 15 cc. Si va formando un precipitato di squamette rosse che fondono a 235° : è *trisazobenzolo.*

Lo stesso composto si ottiene, insieme ad altri prodotti, facendo agire la potassa alcoolica sopra il nitroazossibenzolo:

$$C_6H_5.N(O){=}N.C_6H_4.NO_2 \text{ (p. f. 153°)}.$$

trov. %: N 21,35.

per $C_{24}H_{18}N_6$ calc. : 21,54.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica della R. Università.

MAZZUCCHELLI A. e ROSSI Alba. — Sulle densità delle soluzioni acquose di alcuni perclorati monovalenti. - Nota II.

In una pubblicazione precedente di uno di noi [1] sulle densità a 15° e 25° delle soluzioni di alcuni perclorati, riferendosi al concetto, introdotto dal Tammann, di pressione di coincidenza, fu rilevato come per quei perclorati tale pressione, invece di restare costante o diminuire col crescere della concentrazione secondo che è regola generale per gli elettroliti, cresce con essa. Fu accennato all'ipotesi che tale comportamento dipendesse dall'anione comune perclorato, e per controllar ciò abbiamo ora voluto fare analoghe determinazioni per le soluzioni di altri perclorati.

[1] *A. Mazzucchelli e D. Prò,* questa Gazzetta, 56, 99 (1926).

Naturalmente per essere in condizioni paragonabili alle precedenti si sono esaminati solo sali di cationi monovalenti, e precisamente di litio, argento, e, come sale organico, di guanidina. Questi perclorati furon preparati per neutralizzazione diretta dell'acido con le basi. Per l'acido perclorico usammo preparati di Erba o di Merck che dopo sottoposti a ripetute distillazioni non lasciavano residuo fisso ed erano esenti di sostanze ossidanti verso l'ioduro di potassico, di cloruri e di solfati. Per il litio usammo un preparato commerciale di carbonato, che fu depurato secondo Stas (dissoluzione a freddo come bicarbonato, e riprecipitazione all'ebollizione) seccato in stufa e sciolto nella quantità calcolata di acido perclorico, riscaldando verso la fine e controllando la neutralità al metilarancio. Nel caso dell'argento se ne precipitò il nitrato puro con potassa all'alcool, lavando sino a scomparsa di nitrati e sciogliendo sino a rifiuto nell'acido perclorico (con verifica, anche quì, al metilarancio).

Data la enorme igroscopicità di questi sali si preferì usarli in soluzione acquosa concentrata, di cui si fece il titolo: nel caso del litio, determinandone il residuo all'evaporazione, che fu infine seccato a 130° e pesato con le precauzioni usuali, mentre della soluzione di perclorato di argento si precipitò un peso noto come cloruro, che fu raccolto in crogiolo di Gooch; si prese in ogni caso la media di più determinazioni concordanti. Da queste soluzioni concentrate si preparano le più diluite aggiungendo a quantità pesate il volume calcolato di acqua, e determinando poi il peso totale, che fu preso come cifra definitiva. Inoltre, delle soluzioni così ottenute fu ancora determinato il titolo con i stessi procedimenti: esso mostrava in ogni caso una buona concordanza con quello calcolato in base alle quantità prese.

Il perclorato di guanidina fu preparato trattando il carbonato della base (Kahlbaum) colla quantita calcolata di acido, controllando al metilarancio, e per raffreddamento della soluzione concentrata a caldo si ottenne in bei cristalli. Essi si sciolgono a 17° in circa 3,6 parti di acqna, non contengono acqua di cristallizzazione (come in genere, del resto, i perclorati) e dopo raccolti alla pompa furon liberati da quella igroscopica per essiccazione su cloruro di calcio.

Data la formula di questo sale $CN_3H_6ClO_4$ ci si potrebbe attendere che esso possegga spiccate proprietà esplosive, e si è fatto perciò qualche saggio. In quantità di 2-3 mmgr. è stato impossibile farlo esplodere per martellamento sull'incudine: riscaldato su lamina di platino in quantità di 2-3 mmgr. fonde, poi si volatizza tranquillamente: in quantità un po' maggiore (verso 1 cgr.) dopo una volatilizzazione parziale deflagra leggermente. Si può dunque servirsene con sicurezza per le usuali operazioni chimiche, anche se è da credere che con adatti

denotatori potrebbe esplodere al pari di tanti altri perclorati organici. Poichè non è igroscopico, le sue soluzioni furon preparate per pesata diretta sia del sale che dell'acqua.

Per tutti e tre i sali si prepararono soluzioni intorno al 5, 10, 15 % gr. soluzione (basandosi sulle pesate immediate, senza correzione per l'aria spostata); la preparazione delle soluzioni fu fatta sempre in doppio, ottenendosi così in ogni caso due serie di misure assolutamente indipendenti, la cui concordanza conferisce loro un alto grado di sicurezza. La densità, riferita all'acqua a 4° nel vuoto, fu determinata mediante picnometri tipo Sprengel-Minozzi, a turaccioli smerigliati, di 14 e di 19 cc. circa di capacità, (l'uso dei quali è assai più comodo dei consueti a boccetta) osservando le consuete precauzioni, già ricordate, del resto, nelle pubblicazioni precedenti. Notiamo solo che non potendo disporre di un termostato, la cui consegna ci fu ritardata, si mantenevano immersi i picnometri in una grande vasca cilindrica di vetro di circa 30 litri, affondata in una cassa di legno ripiena di segatura, e dopo averne portata l'acqua a una temperatura presso a quella voluta di 15° ovvero 25° si lasciava che la temperatura variasse liberamente (ciò che aveva luogo con grande lentezza) solo avendo cura di tenere continuamente agitato il liquido, di cui si leggeva la temperatura con un termometro controllato, diviso in decimi, dove con una lente si apprezzava i centesimi. Data la gran massa di acqua del bagno, e la piccolezza dei picnometri, favorita anche dalla loro forma allungata, si ottenevan così risultati pienamente concordanti a meno di qualche unità nella 5ª decimale (che è appunto, come si sa, l'ordine di esattezza praticamente ottenibile). Si faceva così una serie di 3-4 determinazioni a temperature gradualmente varianti intorno al valore fissato; ma per evitare inutile ingombro di numeri non riporteremo le determinazioni singole, e nelle tabelle seguenti indichiamo solo: nella I colonna il numero di determinazioni eseguite, nella II le temperature estreme, e nella III e IV la media aritmetica delle temperature e delle densità così osservate per una data concentrazione. Al solito, la 5ª decimale, è data solo come cifra di calcolo, e dai valori così ottenuti si sono dedotti, con formule lineari, le densità corrispondenti alle temperature di 15° e 25°, le quali sono riportate nella colonna V.

Per avere i valori definitivi si è poi fatta, caso per caso, la media fra le percentuali dei due saggi in duplicato, e a questa si è attribuita la media delle densità di cui sopra.

Questo sistema delle medie equivale, come è ovvio ad ammettere relazioni lineari fra le varie grandezze fisiche interessate; e per la coppia densità-temperatura ciò può concedersi, dato il piccolo intervallo di appena 10°: ma vale pure per l'altra densità-concentrazione sebbene in

questo caso la relazione non sia lineare, poichè le concentrazioni singole differivano in ogni caso di così poco che l'eventuale errore (come può verificarsi mediante le formule di interpolazione che daremo alla fine) interessa appena la 5° decimale, che è malsicura.

Ecco ora i valori numerici:

Perclorato di litio.

I. - *a)* $LiClO_4$ °/₀ soluz. = 4,95.

I	II	III	IV	V
3	13,60 a 14,81	14,20	1,02933	1,02911 a 15°
3	23,8 a 24,6	24,20	1,02651	1.02629 a 25°
		b) °/₀ = 4,85.		
3	14,0 a 14,8	14 40	1,02857	1,02841 a 15°
4	24,0 a 24,8	24.45	1,02605	1,02591 a 25°

Valori definitivi: 4,90 °/₀; 1,02876 a 15° e 1,02610 a 25°.

II. - *a)* $LiClO_4$ °/₀ = 9,93.

I	II	III	IV	V
3	13,8 a 14,7	14.24	1,06084	1,06058 a 15°
3	23,7 a 24,6	24,17	1,05736	1,05707 a 25°
		b) °/₀ = 9,93.		
3	13,6 a 14,7	14,21	1,06081	1,06054 a 15°
3	23,7 a 24,8	24.25	1,05735	1,05709 a 25°

Valori definitivi: 9,93 °/₀: 1.06056 a 15° e 1,05708 a 25°.

III. - *a)* $LiClO_4$ °/₀ = 14,92.

I	II	III	IV	V
3	13,5 a 14.6	14,07	1,09421	1,09381 a 15°
3	23,8 a 24.7	24,22	1.08995	1.08962 a 25°
		b) °/₀ = 14,90.		
4	13.6 a 14,5	14.43	1,09414	1,09390 a 15°
3	23,8 a 24,7	24,21	1.08980	1,08946 a 25°

Valori definitivi: 14,91 °/₀; 1.09386 a 15° a 1,08954 a 25°.

Perclorato di argento.

IV. - *a)* $AgClO_4$ % soluz. = 4,98.

I	II	III	IV	V
3	13,5 a 14,9	14,18	1,04107	1,04067 a 15°
3	23,8 a 25,0	24,38	1,03829	1,03814 a 25°
		b) % = 5,00.		
3	13,2 a 14,8	14,06	1,04112	1,04066 a 15°
3	23,6 a 25,0	24,23	1,03836	1,03817 a 25°

Valori definitivi: 4,99 %; 1,04067 a 15° e 1,03816 a 25°.

V. - *a)* $AgClO_4$ % = 9,97.

I	II	III	IV	V
3	13,1 a 14,9	14,06	1,08653	1,08624 a 15°
3	23,7 a 25,1	24,27	1,08339	1,08316 a 25°
		b) % = 9,99.		
3	13,5 a 15,1	14,39	1,08665	1,08646 a 15°
3	24,1 a 25,2	24,61	1,08341	1,08317 a 25°

Valori definitivi: 9,98 %; 1,08635 a 15° e 1,08317 a 25°.

VI. - *a)* $AgClO_4$ % = 15,03.

I	II	III	IV	V
3	13,1 a 14,8	13,94	1,13652	1,13612 a 15°
3	23,8 a 25,1	24.48	1,13257	1,13238 a 25°
		b) % = 14,29.		
3	13,3 a 15,2	14,13	1,12889	1,12857 a 15°
3	23,4 a 25,4	24,40	1,12513	1,12491 a 25°

Dato il notevole scarto fra le due percentuali, qui non si fa la media delle densità.

Perclorato di guanidina.

VII. - *a)* $CN_3H_6ClO_4$ % soluz. = 4,97.

I	II	III	IV	V
2	14,02 a 14,38	14,20	1,02060	1,02038 a 15°
3	22,7 a 25,0	23,82	1,01809	1,01776 a 25°
		b) % = 4,98.		
2	13,70 a 14,50	14,10	1,02072	1,02048 a 15°
2	24,00 a 24,80	24,40	1,01798	1,01781 a 25°

Valori definitivi: 4,98 %; 1,02043 a 15° e 1,01778 a 25°.

VIII. - *a)* $CN_3H_6ClO_4$ % = 9,98.

I	II	III	IV	V
3	13,70 a 14,40	14,09	1,04272	1,04242 a 15°
4	23,8 a 25,0	24,34	1,03926	1,03904 a 25°
		b) % = 10,00.		
4	13,5 a 14,6	14,04	1,04273	1,04241 a 15°
3	23,9 a 24,4	24,17	1,03993	1,03906 a 25°

Valori definitivi: 9,99 %; 1,04242 a 15° e 1,03905 a 25°.

IX. - *a)* $CN_3H_6ClO_4$ % = 15,02.

I	II	III	IV	V
3	13,8 a 14,4	14,13	1,06547	1,06513 a 15°
3	24,00 a 24,8	24,35	1,06138	1,06113 a 25°
		b) % = 14,94.		
3	13,8 a 14,5	14,18	1,06506	1,06472 a 15°
4	23,9 a 24,8	24,28	1,06113	1.06085 a 25°

Valori definitivi: 14,98 %; 1.06492 a 15° e 1,06099 a 25°.

Da questi pesi specifici si sono calcolate le pressioni di coincidenza molecolari secondo il metodo indicato dal Tammann e già riportato nei nostri precedenti lavori. Se ne ottengono così i valori notati nella tabella seguente, dove nella I colonna è la concentrazione ponderale q riferita a 100 parti di acqua (anzichè a 100 di soluzione, come si è usato sopra), nella II la concentrazione m in gr. molecole per 1000 gr. di acqua, nella III l'aumento di volume Δv fra 15° e 25° (in centomillesimi, prendendo il volume a 15° come unità, nella IV la pressione di coincidenza K e nella 5° la stessa divisa per la concentrazione molecolare (simbolo k).

X.

Perclorato di	q	m	Δv	K	k
litio . .	5,15 11,02 17,52	0,484 1,136 1,647	259 329 396	321 965 2045	664 848 1242
argento .	5,24 11,09 17,69 16,67	0,253 0,535 0,853 0,804	242 283 330 325	206 510 974 935	815 953 1142 1161
guanidina	5,24 11,10 17,62	0,329 0,696 1,104	260 323 370	328 918 1746	997 1319 1580

Nel caso del perclorato di argento conviene far rilevare che, per quanto concerne le concentrazioni più elevate, si son riportati tanto i valori corrispondenti alla tabella VI *a* che a VI *b*, dato che fra essi, come si è accennato, non poteva farsi la media.

Dall'esame della tabella X risulta chiaramente che anche questi ultimi perclorati mostrano una pressione di coincidenza molecolare che cresce notevolmente col crescere della concentrazione. Si confermano così i risultati ottenuti nella nota precedente, e ne acquista nuovo valore la deduzione già tratta : che cioè, ammesso il carattere approssimativamente addittivo di queste pressioni (Tammann) un tale comportamento debba considerarsi caratteristico dell'anione perclorato.

È peraltro assai difficile congetturare quale possano essere le ragioni fisiche di questo comportamento dato che lo stesso Tammann non ha potuto rilevare alcuna relazione razionale fra costituzione e pressione

molecolare. Il carattere, pel quale il percloratoione sembra specialmente distinguersi dagli altri, e cioè la sua scarsa idratazione, non si vede chiaramente come possa utilizzarsi.

Ciò rende desiderabili ricerche più estese, dirette ad accertare se altri tipi di sali mostrino un simile comportamento.

* * *

Alla fine di questo lavoro riportiamo alcune formule di interpolazione che danno la densità s a 15° delle soluzioni di perclorato di litio e di argento, come quelle che più comunemente possono riuscire utili nella pratica. In esse p rappresenta i gr. di sale anidro °/₀ di soluzione.

Perclorato di litio:

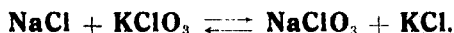
$$s = 0{,}99913 + 5{,}9396.10^{-3}p + 1{,}1902.10^{-5}p^2 + 5{,}85.10^{-7}p^3$$

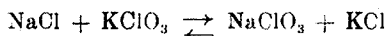
Perclorato di argento:

$$s = 0{,}99913 + 7{,}9183.10^{-3}p + 8{,}762.10^{-5}p^2 - 5{,}35.10^{-7}p^3$$

Questa ultima formola è stata calcolata prendendo per base le densità di IV, V e VI a (15,03 °/o); ma anche se si fosse presa la VI *b* (14,29 °/o) si sarebbe avuto un risultato praticamente identico, tanto è vero che colla nostra formula si calcola per questa ultima percentuale una densità di 1,12861 contro 1,12857 effettivamante trovato.

Messina. — Istituto chimico della R. Università.

DI CAPUA C. e SCALETTI U. — La coppia reciproca: $NaCl + KClO_3 \rightleftarrows NaClO_3 + KCl$.

Le ricerche qui riportate sulla coppia reciproca:

$$NaCl + KClO_3 \rightleftarrows NaClO_3 + KCl$$

si riferiscono tutte alla temperatura di 20°.

Il termostato adoperato per le esperienze era riscaldato a mezzo di una fiamma a gas regolata da un termo-regolare a toluolo e mercurio, e l'agitazione, continua, era effettuata a mezzo di una turbina; il termostato era pure corredato di un riscaldamento elettrico da far funzionare durante la notte, onde ovviare all'inconveniente, più volte verificatosi, di un arresto di corrente di gas, e di un apparecchio di raffreddamento da fare funzionare quando la temperatura ambiente superi i 20°.

Il dispositivo di questo è rappresentato schematicamente nella fig. 1: un termoregolatore stabilisce il contatto di un « Relais » che fa funzionare l'elettrocalamita E appena la temperatura del bagno superi i 20°; il disco di ferro P viene con ciò attratto e con esso il cono C del rubinetto, ciò che provoca un efflusso di acqua corrente.

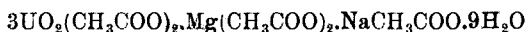
Le bottiglie sono state agitate per un periodo di sette giorni e sette notti consecutive e, cessata l'agitazione, poste in apposite custodie pescanti pure esse nel bagno a 20°. Il liquido limpido è stato pipettato mediante una speciale pipetta filtrante appositamente ideata e rappresentata nella fig. 2. Il campione veniva prelevato immergendo l'imbuto I, che trattiene un batuffolo di lana di vetro, nella bottiglia, previa leggera pressione nelle pareti di gomma dell'aspiratore P; il liquido filtrato sale nel tubo S e gocciola nel fondo dei pesafiltri. Il vantaggio di simile dispositivo è che il liquido prelevato può senza subire altre manipolazioni, venire pesato nello stesso pesafiltri B.

Metodi analitici. — Per il dosaggio del residuo ClO_3 si è adottato il metodo di Volhard previa riduzione a Cl con zinco e acido acetico.

Per determinare il sodio ci siamo serviti del metodo suggerito da Blanchetière il quale se ne è servito per il dosaggio del sodio nei liquidi fisiologici, e corretto poi da Kling e Lasieur ([1]).

([1]) **Giorn. Chim. Ind. Applicata, 7** (1925).

Questo metodo si basa sulla precipitazione del sodio sotto forma di acetato triplo di Mg—Na—UO_2 avente la formula:

$$3UO_2(CH_3COO)_2.Mg(CH_3COO)_2.NaCH_3COO.9H_2O$$

Al metodo sono state mosse varie obiezioni, tanto da farlo sconsigliare per un dosaggio quantitativo ([2]); modificando però la quantità

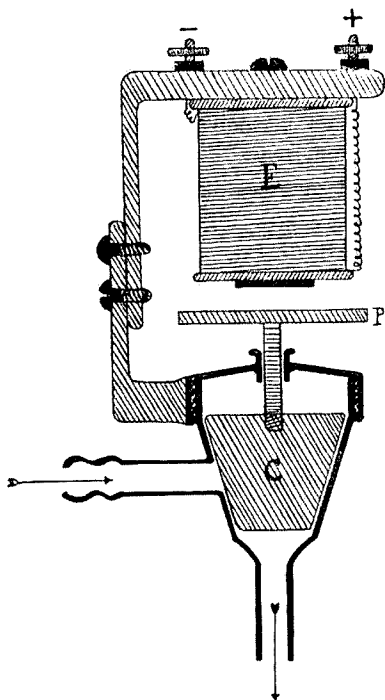
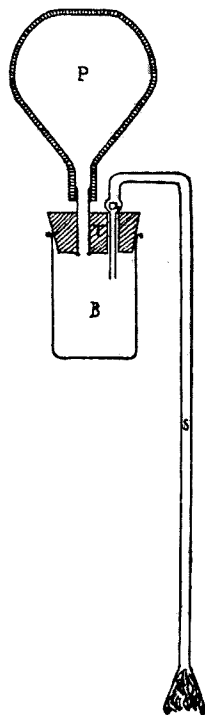



Fig. 1. Fig. 2.

di reattivo precipitante siamo riusciti a renderlo adatto agli scopi nostri.

Riportiamo qui sotto una serie di risultati ottenuti:

([2]) *Crepaz*, Ann. Chim. Appl. 16, V, 219 (1926).

TABELLA 1.

Sostanza presa in esame	Quantità pesata	Na teorico	Na trovato	cm^3 di precipitante adoperato	Errore
$NaClO_3$	0,04	0,00844	0,00582	5	—31,4 %
»	0,04	0,00844	0,00661	10	—21,4 %
»	0,04	0,00844	0,000842	20	teorico
»	0,04	0,00844	0,000851	30	+ 0,5 %
NaCl	0,03	0,01182	0,00803	15	—32,2 %
»	0,03	0,01182	0,01070	20	— 9,3 %
»	0,03	0.01182	0,01174	30	— 0,6 %
»	0,03	0,01182	0,01954	50	— 0,5 %

Abbiamo adottato perciò queste precauzioni per il dosaggio del sodio: portare il liquido a minor volume possibile (quasi a secco) aggiungere 5 cc. di reattivo precipitante per gr. 0,0058 di NaCl o per gr. 0,01 di $NaClO_3$, sfregare le pareti del recipiente con una bacchetta di vetro per favcrire l'inizio della precipitazione del sale complesso e dopo un'ora, di riposo, filtrare.

Studio della coppia reciproca. — Le solubilità dei quattro sali riportati nella letteratura sono:

NaCl	26,44 ([3])	KCl	25,6 ([5])
$KClO_3$	6,78 ([4])	$NaClO_3$	49,7 ([6])

e noi, d'accordo con questi valori, abbiamo trovato:

NaCl	26,80	KCl	26,08
$KClO_3$	6,75	$NaClO_3$	49,56

Oltre alla solubilità dei sali singoli occorre conoscere l'isoterma a 20° dei seguenti sistemi:

$NaCl-NaClO_3-H_2O$ $\qquad$ $KCl-KClO_3-H_2O$

$NaCl-KCl-H_2O$ $\qquad$ $NaClO_3-KClO_3-H_2O$

([3]) *Berkely*, Phil. Trans. Roy. Soc., London. **203**, A.; **206** (1904). ([4]) *Gay-Lussac*, Ann. Chim. Fis., **11**, 314. ([5]) *Berkely*, loc. cit. ([6]) *Kremers*, Pogg. Ann., **97**, 5 (1856).

Il primo ed il terzo sono stati studiati da Winteler ([7]) ed il secondo da Leather e Muckerjje ([8]).

Per meglio raffrontare tra loro i diversi dati abbiamo però creduto opportuno ripetere un certo numero di determinazioni e i valori ottenuti sono qui sotto riportati:

TABELLA 2.

NaCl	$NaClO_3$	H_2O
0	49,56	50,44
4	43	53
7,4	38	54.6
10	33,4	56.6
12,75	28,75	58.5
12.86	29,82	57,32
14,30	25,2	60,5
16,06	22,82	61,12
16,91	21,8	62,1
17.8	18,4	63,8
18,04	18,08	63,88
19,35	15	65.65
21	11	68
22,1	8,75	69,15
23,6	5,5	70,9
25	2,4	72,6
26.80	0	73,20

TABELLA 3.

KCl	$KClO_3$	H_2O
0	6,75	93,25
1	6	93
2	5	93
3	4	93
5	3,2	91,8
6,5	3	90,5
9	2,5	88,5
12	2,2	85,8
15	2	83
19	1,85	79,15
22	1,5	76,5
25	1,2	73,8
26.08	0	73,92

TABELLA 4.

NaCl	KCl	H_2O
0	26.08	73.92
3.58	22,92	73,50
7,40	19,46	73,14
10,78	17,33	71,89
14.7	14,01	71,19
16,26	13,68	70,06
20,43	10,06	68,97
20,9	10,27	68.83
20,93	10,17	68,90
22,60	7,40	70
22,80	6,82	70,38
25,21	6,32	71,47
26,80	0	73.20

Con questi dati è stata possibile la costruzione dei tre diagrammi triangolari che seguono:

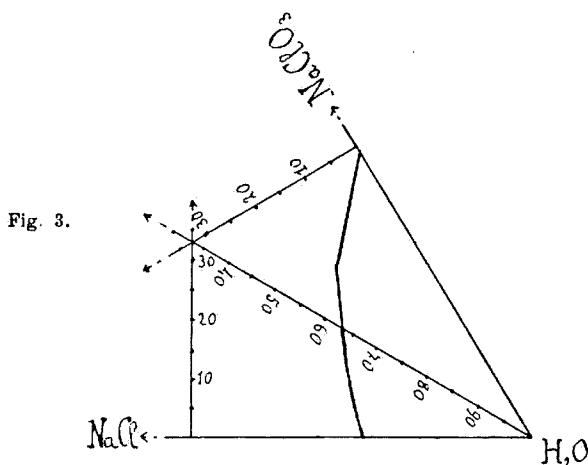
Fig. 3.

([7]) Zeit. für. Elek., **7**, 360 (1900). ([8]) Mem. Dept. Agr. (India) - Chem. Ser., **3**, 177 (1913).

Fig. 4.

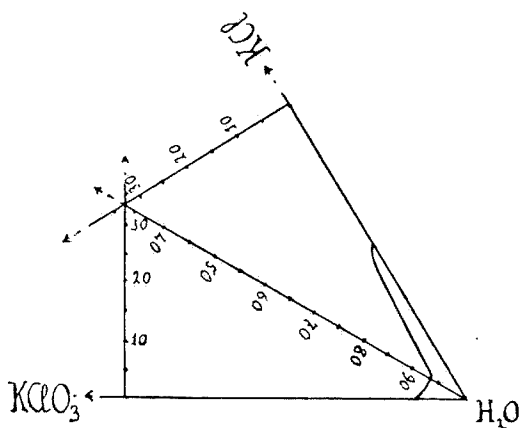
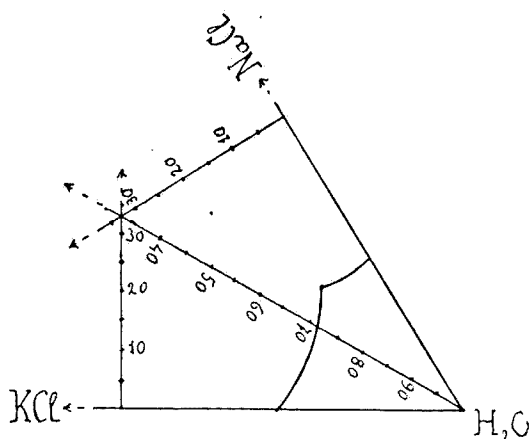
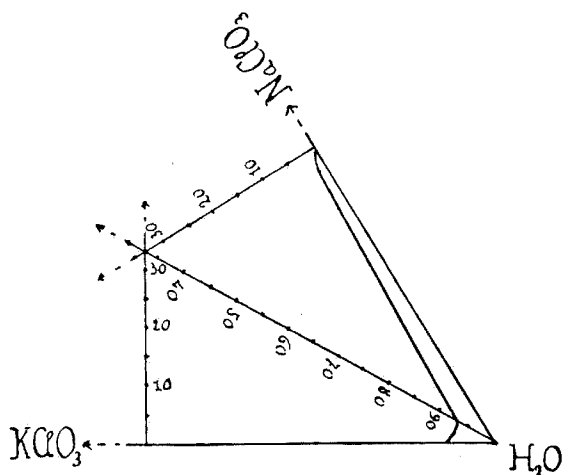



Fig. 5.

Nulla si conosceva invece intorno al sistema $NaClO_3$—$KClO_3$—H_2O e pertanto ne abbiamo stabilita l'isoterma. Le composizioni delle soluzioni sature sono qui sotto riportate:

$NaClO_3$	$KClO_3$	H_2O	$NaClO_3$	$KClO_3$	H_2O
49,56	0	50,44	40.35	2,60	56,05
3,01	4,25	92.74	42,57	2,57	54,86
6,01	3,65	90,44	0	6,75	93,25
8,42	4,13	87,45	47,43	0,34	52,23
14.93	3.56	81.47	47,82	0,31	51,87
22,34	3,65	74,01	48,50	0,24	51,36
26,33	3,40	70,27	48.40	0,14	51,46
32,87	2,62	64.31	48,60	0,20	51,20
34.93	2,50	62,57	48,84	0.20	50,96
40,05	2,50	57,55			

Con questi valori è stata possibile la costruzione del diagramma triangolare seguente (fig. 6).

Fig. 6.

Tracciati così i quattro diagrammi ternari delle quattro coppie, si tratta ora di stabilire quale è la coppia stabile alla temperatura di 20°, cioè la coppia costituita dai due sali che, alla temperatura alla quale si esperimenta, esistono come corpo di fondo in presenza dell'acqua.

Si sa dalla teoria che ad una determinata temperatura è stabile quella coppia a cui corrisponde il minor prodotto delle solubilità dei sali.

Nella tabella seguente è riportato il calcolo dei prodotti di solubilità delle due coppie $NaClO_3$—KCl e $KClO_3$—$NaCl$.

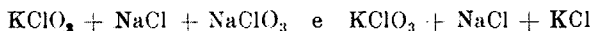
Solubilità a 20°.

	Gram. mol. di sale in 1000 H_2O		Gram. mol. di sale in 1000 H_2O
$NaClO_3$ . . .	9,228	$KClO_3$ . . .	0,590
KCl	4,732	$NaCl$ . . .	6,127

Da questi si calcola per il prodotto di solubilità della prima coppia = 1907 e per quello della seconda = 13,10.

La coppia stabile a 20° risulta perciò essere $KClO_3$—$NaCl$.

Le due triadi stabili come corpi di fondo nelle soluzioni quaternarie saranno pertanto:

$$KClO_3 + NaCl + NaClO_3 \quad e \quad KClO_3 + NaCl + KCl$$

La composizione delle soluzioni sature rispetto alle due triadi è stata stabilita dopo una serie di tentativi.

Per accertare la presenza dei tre sali come corpi di fondo si sono preparati miscugli di composizione esattamente conosciuta, e, dopo raggiunto l'equilibrio, si è stabilita la composizione delle soluzioni. Si è avuto così modo di ricavare agevolmente quali sostanze figuravano nel corpo di fondo.

Partendo da due miscele che avevano la composizione seguente:

a) gr. 50 $NaClO_3$, gr. 10 $KClO_3$, gr. 40 NaCl, gr. 100 H_2O;
b) » 50 » » 10 » » 30 » » 100 »

abbiamo ottenuto 2 soluzioni così composte:

	Cl' %	ClO'$_3$ %	K· %	Na· %	H_2O %
a')	8,55	22,86	0,87	11,21	56,51
b')	8,50	22,76	1,07	11,20	56,47

E partendo da due miscele di composizione:

c) gr. 20 KCl, gr. 10 $KClO_3$, gr. 30 NaCl, gr. 100 H_2O;
d) » 15 » » 10 » » 40 » » 100 »

	Cl' %	ClO$_3$' %	K· %	Na· %	H_2O %
c')	16,97	1,43	5,84	7,96	67,80
d')	16.93	1,46	5,68	8,05	67,88

Da questi resultati si deducono i seguenti valori medi:

I) per la soluzione in equilibrio con la triade $KClO_3$—$NaClO_3$—
—NaCl:

Composizione per 100 di soluzione					Composizione per 100 di H_2O			
Cl	ClO$_3$	K	Na	H_2O	Cl	ClO$_3$	K	Na
8,50	22,80	1	11,20	56,5	15,04	40,35	1,77	19,83

II) per la soluzione in equilibrio con la triade $KClO_3$—KCl—NaCl rispettivamente:

16,95   1,41   5,82   7,98   67,84   24,98   2,08   8.58   11,57

Riportando questi risultati in un diagramma quadratico secondo Jänecke si ottiene la figura n. 7:

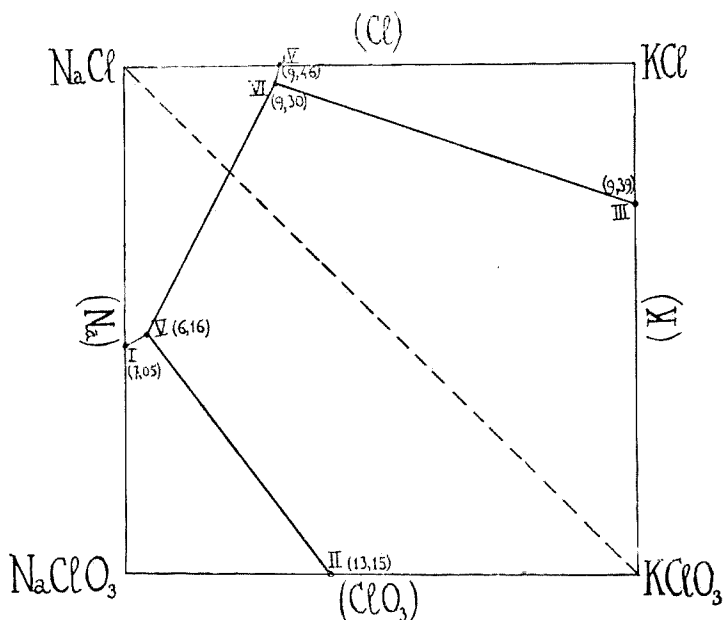



Fig. 7.

Ciascun lato del quadrato rappresenta miscugli di due sali con un ione a comune: i punti interni rappresentano miscugli che contengono i quattro costituenti, Na, K, Cl, ClO_3 nelle proporzioni che si possono facilmente ricavare tirando le perpendicolari ai due lati opposti.

Le composizioni sono espresse in gr. equivalenti. La quantità di acqua contenuta nelle soluzioni sature, è espressa in molecole dalla cifra accanto ad ogni punto.

Le due soluzioni sature quaternarie sono raccordate con rette alle composizioni delle soluzioni, sature di due sali, indicate dai punti I, II, III, IV.

Queste sono dedotte dalle isoterme dei diagrammi triangolari avanti descritti.

Lungo la retta I-V si trovano soluzioni che conteneono tre sali e come corpi di fondo NaCl e $NaClO_3$.

Lungo la retta IV-VI si trovano soluzioni che contengono tre sali e come corpo di fondo NaCl e KCl.

Lungo la retta III-VI si trovano come corpi di fondo KCl e $KClO_3$.

Lungo la retta II-V si trovano come corpi di fondo $NaClO_3$ e $KClO_3$.

Lungo la retta V-VI è in equilibrio la coppia stabile per la temperatura di 20°.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Inorganica della R. Università.

PADOA M. — Composti di transizione fra quelli di carattere salino e le leghe metalliche. - Nota II.

Nella Nota I [1], ho cercato di mettere in rilievo il carattere intermedio fra quello salino e quello di combinazione intermetallica, che ritengo di potere attribuire a composti come gli arseniuri, seleniuri, tellururi ed in parte agli stessi solfuri metallici. Basandomi sul presupposto che in tali composti a temperatura ordinaria si verifichi un equilibrio fra le due forme, prevedevo che esse avrebbero presentato un aumento di resistenza colle forti diminuzioni di temperatura e similmente coi forti riscaldamenti per modo da verificarsi l'esistenza di un minimo di resistenza a determinata temperatura. L'esperienza ha confermato ciò per i tre arseniuri di stagno: continuando poi la ricerca ho potuto verificare lo stesso fatto con un arseniuro, un tellururo ed un seleniuro di antimonio. Di tali esperienze mi occuperò appunto nella presente Nota.

Credo utile però far precedere a tale esposizione alcune considerazioni atte a dare maggior rilievo a certi fatti da me posti in correlazione, nella precedente Nota, con l'ipotesi sopra accennata.

(1) Questa Gazzetta, **55**, 975 (1925).

La possibilità d'esistenza di joni H' sia positivi che negativi venne allora addotta come argomento atto a sostenere che anche l'arsenico, il selenio ed altri elementi possano godere della stessa proprietà, per modo che, ad esempio, negli arseniuri metallici l'arsenico potrebbe, almeno in parte, essere contenuto allo stato di jone elettronegativo, mentre il selenio molecolare potrebbe essere considerato come un sale di sè stesso, contenendo joni + e —. A questo proposito mi sembra opportuno citare l'importante Memoria del Walden: « Ueber abnorme Elektrolyte » [2] nella quale venne mostrato come gli stessi alogeni e le loro combinazioni ICl, ICl_3, IBr, il bromuro di zolfo S_2Br_2 ed altri corpi conducono elettroliticamente, per modo che l'A. è condotto ad ammettere la possibilità d'esistenza di joni Cl', Br', I', S'' ecc. di polarità positiva o negativa, a seconda dei casi.

Nella mia Nota, a proposito del comportamento del selenio alla luce emisi l'ipotesi che esso potrebbe dipendere da un equilibrio tra forma salina e forma metallica, spostabile per azione della luce di bassa frequenza ed anche per azione del calore. Ora un esame della letteratura più recente sull'influenza della luce nella conducibilità di composti che hanno stretta parentela con quelli di cui mi sono occupato, mi riconferma in tale idea.

Jaeger [3] ha trovato che la stibina Sb_2S_3 presenta un aumento della conducibilità elettrica alla luce; Coblentz e collaboratori [4] hanno verificato lo stesso fatto nella molibdenite MoS_2; nell'argentite Ag_2S, nella pirargirite $(Ag, Sb)S_3$, nella bourmonite $3(Cu_2, Pb) S.Sb_2S_3$ e nelle due terne di composti TlCl. TlBr, TlJ e AgCl, AgBr, AgJ. Si noti che in questi ultimi la frequenza di luce che ha la massima azione diminuisce passando dai cloruri ai bromuri ed ai joduri, come era logico attendersi per la minore stabilità degli joni alogenici di peso maggiore. Proseguendo nel mio esame bibliografico, ho trovato che Gudden e Pohl [5] hanno verificato l'effetto indicato nei tre solfuri ZnS, MgS e CdS ed in altri corpi e ritengono di poter dire che i fenomeni osservati dipendono da due effetti che si sovrappongono: una corrente primaria sarebbe data da elettroni liberati con l'effetto fotoelettrico interno ed una corrente secondaria risulterebbe da una variazione della resistenza specifica del reticolo: se ora si ammette, come sarebbe conforme alla teoria elettronica della conducibilità, che questa variazione si debba

(2) Z. ph. Ch., **48**. 385 (1903). (3) Chem. Zentr., **79**, I, 4 (1908); **82**, II, 263 (1911). (4) Physical Rewiew, **13**, 140 (1919); **16**, 1011 (1922); **17**, 777, 1069; Physikal. Ber., **4**, 99 (1923). (5) Physikal. Ber., **1**, 1528, **2** (1920); **5**, 316 (1924); **6**, 648 (1925).

ad una diminuzione dei centri reticolari jonizzati ed al corrispondente aumento degli atomi neutri, si vedrà come le vedute degli AA. citati possano coincidere con quelle da me esposte.

PARTE SPERIMENTALE.

Arseniuro di antimonio. — Fu preparato per fusione nel vuoto dagli elementi, secondo i rapporti corrispondenti alla formula $AsSb_2$ (⁶). Si potè così avere una verghetta del composto con le seguenti caratteristiche :

Lunghezza	mm.	30.
Diametro medio misurato	»	3,82. (7)
» » calcolato	»	3,66.
Densità calcolata	»	6,461.
» trovata	»	6,450.

Le misure di conducibilità fatte col metodo del doppio ponte di Thomson hanno dato i risultati riuniti nella seguente tabella :

Temperature	Resistenze in Ohm	Conducibilità in $\frac{1}{\Omega}$
— 80°	0,0061	163,93
— 10°	0,0056	178,57 (*)
+ 20°	0,0057	175,44
60°	0,0061	163,93
85°	0,0066	151,51
110°	0,0071	140,85
140°	0,0074	135,13
170°	0,0076	131,58
187°	0,0077	129,87
197°	0,0078	128,61
205°	0,0079	126,57
213°	0,0081	123,45
220°	0,0083	120,49

Il minimo di resistenza è stato segnato con * ed è situato, come si vede, a —10° ; la variazione di questa è rappresentata dalla curva

[6] *Gmelin-Kraut,* An. Ch., III, 2, 850. [7] La differenza fra il diametro medio misurato e quello calcolato dipende dai pori di fusione in gran parte esterni alla verghetta, come si vede dalla notevole concordanza fra densità calcolata e trovata.

della fig. 1. Dai dati surriferiti si calcola una resistenza specifica minima di 1,963 $\times$ 10 $^{-4}\Omega$ che è molto superiore a quella di 6,525 $\times$ 10 $^{-5}\Omega$ che si calcola ammettendo che la resistenza sia proprietà addittiva.

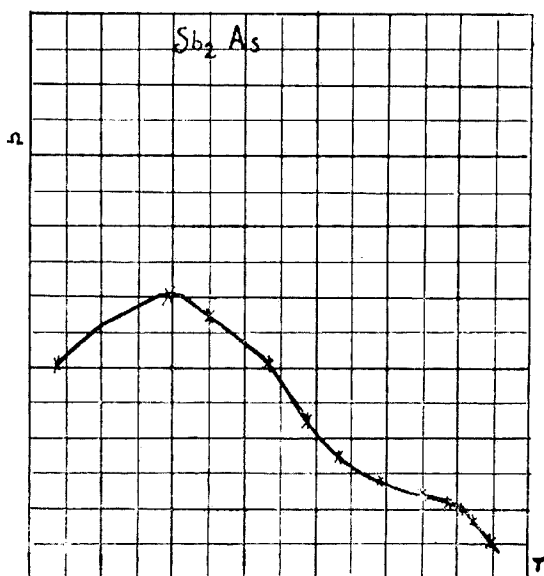



Fig. 1.

Tellururo di antimonio. — Fu preparato puro per fusione da una miscela dei componenti nel rapporto Sb_2Te_3 ([8]). Una sbarretta di questo composto aveva le seguenti caratteristiche:

Lunghezza	mm.	29.
Diametro medio misurato	»	2,92.
» » calcolato	»	2,77.
Densità calcolata . , ...	»	6,39.
» trovata . . . . ,	»	6,30.

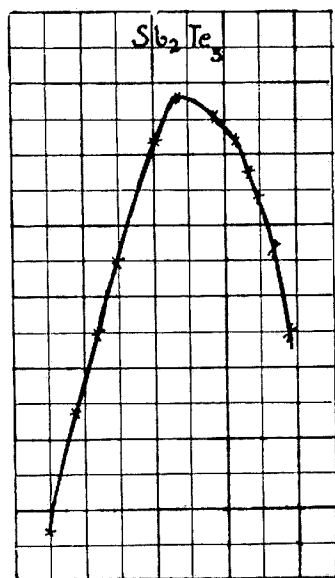
Le misure di resistenza diedero i risultati qui sotto elencati:

([8]) *Pélabon*, C. R., **142**, 207 (1906)

Temperature	Resistenze in Ohm	Conducibilità in $\frac{1}{\Omega}$
— 80°	0,0674	14,83
— 40°	0,0543	18.41
— 10°	0,0470	21,28
+ 20°	0,0422	23,70
70°	0,0355	28,17
100°	0,0342	29,24 (*)
120°	0.0345	28,99
138°	0.0348	28,74
160°	0,0352	28,40
185°	0.0361	27,70
200°	0,0371	26,95
215°	0,0387	25,84
235°	0,0416	24,04
255°	0,0470	21,28

In questo caso il minimo di resistenza si trova a + 100°. Con una seconda sbarretta esso fu trovato intorno a + 115°; ma l'andamento è perfettamente analogo e forse la leggera diversità del punto di massima è dovuta a fenomeni di ricottura del genere di quelli osservati negli arseniuri di stagno.

Fig. 2.

Dalle serie di misure sopraindicate si è dedotta la curva della figura 2; anche in questo caso la resistenza specifica minima trovata ($7,384 \times 10^{-4}\Omega$) è superiore a quella calcolata ($2,610 \times 10^{-5}\Omega$).

Seleniuro di antimonio. — Il seleniuro Sb_2Se_3 (⁹) ottenuto per fusione, non si prestò ad essere fuso in sbarrette e si dovette fonderlo sopra una piastrina di steatite facendo contatto con due piastrine d'argento rese aderenti con viti opportunamente disposte. Essendo quì le resistenze osservate di gran lunga superiori a quelle dei casi precedenti si fece uso per le misure di un ponte ordinario.

(⁹) *Pélabon*, l. c.

Dopo aver subìto un primo riscaldamento fino a 150°, durante il quale si fecero misure di resistenza che quì non riportiamo perchè non presentano che un aumento abbastanza regolare col crescere della temperatura, si fece una seconda determinazione da cui si rilevò un minimo di resistenza a 220°.

Temperature	Resistenze in Ohm	Conducibilità in $\frac{1}{\Omega}$
— 75°	93,2	0,01073
25°	55,7	0,01797
60°	50,0	0,02000
110°	43,0	0,02326
135°	39,8	0,02513
200°	30,0	0,03333
220°	22,0	0,04545 (*)
240°	25,4	0,03898
255°	40,0	0,02500

Ci siamo accorti però che il comportamento del seleniuro andava cambiando di volta in volta ed allora abbiamo eseguito una terza serie di misure che ci diede i seguenti risultati:

Temperature	Resistenze in Ohm	Conducibilità in $\frac{1}{\Omega}$
25°	70	0,01428
100°	60	0,01666
150°	49	0 02041 (*)
190°	70	0 01428
230°	54	0,01851
250°	40	0,02500

In questo caso abbiamo trovato un minimo a 150°, ma poi da 190° in avanti si è manifestata una diminuzione di resistenza.

Un'altra piastrina con una nuova fusione ci diede risultati ancora diversi. Dopo due esperienze in cui si trovò che nessun minimo esisteva fino a 240° e neppure fino a 330°, la temperatura fu fatta salire più alta e finalmente si trovò un minimo a 435°. Notevole quì che a basse temperature si sono osservate resistenze fortissime che, pur diminuendo, si mantengono anche riscaldando successivamente fino ad oltre 200°.

Temperature	Resistenze in Ohm	Conducibilità in $\frac{1}{\Omega}$
-80°	1400000	0.0000007143
220°	8000	0,000125
315°	320	0,003125
370°	140	0 007143
435°	45	0,02222 (*)
500°	100	0,01000

Quì è, per me, evidente che si ha a che fare con fenomeni di isteresi analoghi a quelli che vennero osservati nel selenio cristallino da R. Marc ([10]), a conferma di questo si può anche dire che dopo l'ultima determinazione la temperatura venne portata a —80° ottenendosi le resistenze sopraindicate: successivamente, portando la temperatura a 435°, la resistenza non era più la stessa trovata prima.

Gli stessi fenomeni sono stati notati con una preparazione in cui i rapporti fra antimonio e selenio erano all'incirca come Sb_2 a Se, e cioè col selenio in difetto rispetto alle proporzioni richieste dal composto sopraindicato e dagli altri conosciuti. In questo caso si trovò un minimo di resistenza a 435°; poi, i valori osservati in discesa di temperatura non coincidono con quelli della fase ascedente, come è facile rilevare anche dalle curve tracciate valendosi dei dati sperimentali (fig. 3).

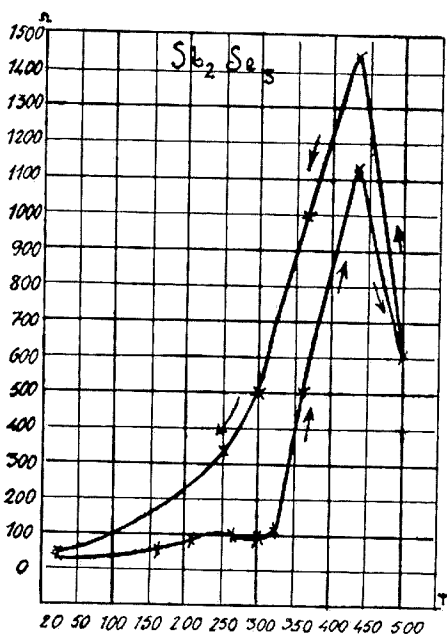



Fig. 3.

([10]) Z. An. Ch., 50, 461.

Temperature	Resistenze in Ohm	Conducibilità in $\frac{1}{\Omega}$
25°	500	0,002000
50°	350	0,002857
160°	200	0,005000
210°	140	0.007343
265°	100	0,01000
300°	130	0.007692
320°	100	0.01000
360°	20	0.05000
435°	9	0,1111 *
500°	17	0,05882

Le resistenze osservate nella fase di raffreddamento hanno dato i seguenti risultati:

Temperature	Resistenze in Ohm	Conducibilità in $\frac{1}{\Omega}$
435°	7	0,1427
360°	10	0,1000
300°	20	0 0500
250°	31	0,03219
35°	200	0,005000

Mi è grato quì ringraziare la Sig.na Dott.ssa Lea Linzi che mi ha diligentemente coadiuvato nell'esecuzione delle misure.

RIASSUNTO.

1) E' stata messa in evidenza la concordanza fra i fenomeni di variazione della conducibilità con la temperatura nei composti intermedi osservati e le variazioni di conducibilità per azione della luce, osservata da altri AA. in composti analoghi.

2) Si è reso conto dei risultati ottenuti nelle misure di resistenza dei composti Sb_2As, Sb_2Te_3, dai quali si rileva l'esistenza di minimi di resistenza molto pronunciati rispettivamente alle temperature di $-10°$ e $+100°$.

3) Si è trovato che il comportamento del seleniuro di antimonio Sb_2Se_3 è analogo a quello dei precedenti composti. Questo corpo però a somiglianza del selenio cristallino, presenta complicazioni verosimilmente dovute a fenomeni di isteresi.

Parma — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Dicembre 1926.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia,, - Corso Umberto 1, 20 (Telefono 96-39).

BELLADEN L. — **Misure di conducibilità di alcuni elettroliti nell'acetamide fusa.**

L'acetamide fusa come solvente per misure di conducibilità fu presa per la prima volta in considerazione da Walden ([1]).

Questo autore operando con un prodotto puro di p. f. 82° trovò una conducibilità specifica $\chi_{88^0} = 300 \times 10^{-5}$. Sottopose l'acetamide a ripetute distillazioni alla pressione atmosferica e constatò che la conducibilità specifica va diminuendo sino ad assumere il valore costante $\chi_{96^0} = 29 \times 10^{-5}$ che doveva rappresentare la c. s. dell'acetamide pura. Questo valore è molto alto ed invero non è facile ammettere che i diversi modi di ionizzazione proposti dall'autore avvengano in maniera cospicua. In seguito Walker e Jhontson ([2]) eseguirono nuove misure di conducibilità usando come solvente l'acetamide fusa.

Gli autori asseriscono che la distillazione non è mezzo adatto per la purificazione. Ottennero invece dopo due cristallizzazioni dal benzolo un prodotto con una c. s. di $\chi_{100^0} = 4,3 \times 10^{-5}$, numero assai più ragionevole. Gli autori eseguirono misure su diversi elettroliti fra i quali il KJ. Trovarono che questo sale presenta un massimo della conducibilità molecolare compreso fra 30 e 50 litri.

Curve di conducibilità anormali presentanti cioè un massimo o un minimo erano già state osservate, ma quasi sempre in solventi poco dissocianti con piccola o media costante dielettrica.

Sachanov ([3]) che si è occupato particolarmente di questi fenomeni ed ha tentato di spiegarne il meccanismo, venne alla conclusione che queste anomalie sono caratteristiche per i solventi con piccola C. D. Sachanov, parte dall'ipotesi dei complessi conduttori (Stromleitenden Komplexe) di Steele, Mac Intosh e Archibald ([4]), i quali ammettono che solo le molecole polimerizzate dell'elettrolita siano suscettibili di ionizzarsi e sottopone tale teoria ad analisi matematica, concludendo che la curva di conducibilità molecolare raggiunge un massimo quando $x = \frac{m-2}{2m-2}$, dove x indica la frazione di molecola gr. polimerizzata e *m* il numero di molecole che entrano a far parte del polimero.

([1]) Zeit. phy. Chem., **43** 388 (1903). ([2]) Chem. Soc., **87,** 1597 (1905).
([3]) Zeit phy. Chem., **80,** 13 (1912); **83,** 129 (1913); Z. f. Elettr., **20,** 5 (1914).
([4]) Zeit. phy. Chem., **55**, 129 (1906).

Questa teoria benchè criticata [5] è ancora la spiegazione più attendibile di questi fenomeni singolari.

I risultati ottenuti dal Walker potevano presentare un certo interesse in quanto che l'acetamide ha l'alta costante dielettrica 59,2 [6] ed è solvente fortemente dissociante. In questo caso non vi è nessun bisogno di ricorrere all'ipotesi dei polimeri per giustificare la ionizzazione. Essendo poi il massimo situato a diluizione notevole (50 litri) la correzione della conducibilità relativa alla viscosità può ritenersi trascurabile, cosa che non può farsi in altri casi di curve a massimo, riscontrate quasi sempre in soluzioni molto concentrate.

L'autore accenna senza spiegarne il meccanismo ad una possibile relazione della presenza del massimo con una combinazione dell'elettrolita col solvente osservando che lo ioduro di potassio forma un complesso con 5 molecole di acetamide.

Perchè ciò avvenisse bisognerebbe però che il composto col solvente aumentasse la sua complessità con la diluizione in modo da diventare sempre più difficilmente dissociabile, o che si diminuisse la velocità di migrazione degli ioni complessi. Se si ammettesse che il complesso non fosse dissociabile e che il numero delle molecole complesse crescessero con la diluizione secondo la legge di massa, è facile dimostrare con l'analisi matematica che la curva della conducibilità molecolare non può dar luogo a massimo.

È poi da tener presente che le amidi nei complessi con i sali metallici si comportano come l'acqua [7] (e non come l'ammoniaca) legandosi cioè per mezzo dell'ossigeno.

È da aspettarsi quindi che i complessi che l'acetamide fa con i sali metallici abbiano comportamento simile a quello dei sali idrati. Si noti che l'acetamide forma complessi con molti sali, che cristallizzano con molecole di acqua. Non era dunque molto semplice interpretare la presenza dei massimi constatati dal Walker.

Scopo del presente lavoro fu appunto di rivedere le determinazioni di Walker ed estenderle ad altri sali e specialmente a quelli che danno complessi con l'acetamide.

Come dirò in seguito le mie misure non concordano con quelle di Walker non avendo io constatato la presenza del massimo. La preparazione dell'acetamide necessaria come solvente fu fatta col metodo indicato da François [8] riscaldando il biacetato di ammonio in apparecchio munito di doppio refrigerante dei quali uno ascendente. Per

[5] Cfr. ad es. *A. Kraus*, Z. Elettr., **20**, 524 (1914). [6] *Walden*, loc. cit.
[7] *Werner*, A., **322**, 296 (1902). [8] J. Pharm. Chim., **23**, 230 (1906).

la purificazione non ho eseguita la doppia cristallizzazione dal benzolo, che non è pratica, dato la piccola solubilità in questo solvente. Ho distillato invece due volte l'acetamide a pressione ridotta (circa 220 mm. di Hg) rigettando le prime e le ultime frazioni. Il prodotto venne poi sbattuto con etere anidro ed essicato nel vuoto. Ottenni così un'acetamide la cui conducibilità specifica era $\chi_{90^0} = 1,5 \times 10^{-5}$ e cioè molto minore di quello ottenuto dal Walker. Questo valore deve considerarsi come *la conducibilità specifica dell'acetamide pura*.

Tutte le misure furono eseguite a 90^0. A questo scopo fu usato un termostato ad olio munito di dispositivo capace di mantenere costante la temperatura a meno di $\pm$ 0,2^0. Come cella elettrolitica venne usato un recipiente cilindrico, con elettrodi orizzontali paralleli di platino platinato, i quali erano saldati ad un tappo a smeriglio a perfetta chiusura, in modo da evitare perdite di solvente per evaporazione e di garantirsi dall'assorbimento di umidità. La capacità della cella fu determinata con KCl $^N/_{50}$. In ogni misura si usarono circa 10 gr. di soluzione.

Per eseguire le diluizioni non si può naturalmente misurare i volumi. Fu invece determinato il peso di 1 cc. di acetamide fusa a 90^0. Si prelevava così una quantità pesata di soluzione e si aggiungeva il peso calcolato di acetamide per diluire al volume desiderato.

Le misure vennero eseguite con il solito metodo di Kohlrausch. Dal valore della conducibilità specifica della soluzione venne sottratta la c. s. del solvente.

Per alcuni sali si calcolò per extrapolazione la conducibilità molecolare a diluizione infinita. I sali che cristallizzano con acqua furono prima completamente disidratati.

ALOGENURI DI SODIO.

Per il cloruro di sodio non sono descritti complessi con l'acetamide. Il bromuro e lo ioduro danno complessi con due molecole di acetamide ([9]). I risultati sono riportati nelle seguenti tabelle:

([9]) *Menschutkin*, Jour. chim. Phy., **2**, 550 (1911).

NaCl	
v	μ
10	29,5
60	33,9
180	35,2
360	36,0
720	37,1
∞	39.3

NaBr	
v	μ
10	29,2
60	33,5
120	34,9
180	35,6
360	37,0
720	38,3
∞	40,3

NaI	
v	μ
10	31,36
60	35,6
180	37,8
360	38,8
720	39,6
∞	42

Cloruro di bario.

Non sono descritti complessi con l'acetamide.

Cloruro di calcio.

Il cloruro di calcio forma un complesso con 6 molecole di acetamide [10].

$BaCl_2$	
v	μ
20	45,42
121	61,8
355.6	66,3
750	69,2

$CaCl_2$	
v	μ
10	32,30
20	37,6
40	42,6
80	46,3
160	48,9
480	53,2

Joduro di potassio.

Secondo Walker l'ioduro potassico forma un complesso con 5 molecole di acetamide. I risultati da me ottenuti sono diversi da quelli dal Walker. Questo autore ha trovato un massimo verso i 50 litri. Io ho ottenuto invece una curva regolare del tutto simile a quella degli alogenuri di sodio.

[10] *Menschutkin*, loc. cit.

Belladen	
v	μ
10	30,4
40	33,8
160	38,0
320	39,1
960	40,5
∞	43

Walker	
v	μ
16,680	37,7
25,340	40,7
54,900	42,3
155,010	31,8
329,460	25,4

Questa differenza di risultati è molto probabilente da imputarsi a qualche impurità del solvente usato da detti autori.

Così per esempio ho osservato che riscaldando una soluzione in acetamide fusa non completamente anidra, la conducibilità specifica va diminuendo col tempo.

CONCLUSIONE.

Dalle misure eseguite si può dedurre quanto segue:

La curva della conducibilità molecolare dell'ioduro di potassio non presenta un massimo contrariamente alle misure di Walker e Johnston nè il massimo si trova per altri sali che formano complessi con l'acetamide. Le curve di condhcibilità di tutti i sali esaminati hanno un andamento qualitativo molto simile a quello che si ha usando l'acqua come solvente e temperatura ordinaria.

Comparando le conducibilità limiti del cloruro bromuro e ioduro di sodio si nota che esse crescono nell'ordine. Nell'acqua si osserva invece che la conducibilità più grande spetta al bromuro.

Anomalia identica è stata osservata dal Carrara [11] sperimentando su questi stessi sali sciolti in alcool metilico. La conducibilità limite del KJ è più alta di quella degli alogenuri di Na come avviene in soluzione acquosa. Per gli altri due elettroliti si nota che la conducibilità del cloruro di bario è più alta di quella del calcio. Tutto ciò in accordo con le osservazioni fatte in soluzioni acquose.

Come era facile prevedere, gli alogenuri di sodio e lo ioduro di potassio (per i quali si è calcolato μ_∞) non seguono in soluzione in acetamide la legge di diluizione di Ostwald.

Genova. — Istituto di Chimica Generale.

[11] Questa Gazzetta, 26, I, 174 (1896).

BELLADEN L. — Conducibilità e numeri di trasporto degli alogenuri di cadmio sciolti nell'acetamide fusa.

In una nota precedente, pubblicata su questa Gazzetta, ho esposto i risultati di alcune misure di conducibilità eseguite su diversi elettroliti sciolti nell'acetamide fusa. Queste misure provano che le curve di conducibilità molecolare hanno un andamento normale e non presentano alcun massimo, contrariamente alle asserzioni di Walker e Jonthson. L'acetamide in conformità della sua alta costante dielettrica (59,2) si mostra solvente fortemente dissociante e si comporta in modo analogo all'acqua.

Nella presente nota riferisco su nuove misure di conducibilità eseguite sugli alogenuri del cadmio, come pure su determinazioni di numeri di trasporto dell'ioduro di cadmio.

Conducibilità degli alogenuri di cadmio.

L'acetamide necessaria come solvente fu preparata nel modo già descritto e la sua conducibilità specifica risultò $\chi_{90^0} = 1,6 \cdot 10^{-5}$. Tutte le misure si eseguirono alla temperatura di 90° nel termostato ad olio già descritto e adoperando la medesima cella usata nelle misure precedenti. Si adoperarono sali di cadmio perfettamente secchi; il cloruro e il bromuro vennero purificati per sublimazione.

I risultati delle misure sono riassunti nelle tabelle seguenti nelle quali sono riportate le diluizioni in litri e le conducibilità molecolari:

$CdCl_2$	
V	μ
10	9,54
60	13,74
180	19,89
360	25,09
720	31,24
1200	34,20

$CdBr_2$	
V	μ
10	11.60
60	16,74
180	24,10
360	29,73
720	35.56
1200	38,76

CdF_2	
V	μ
10	10,53
60	15,42
180	22,21
360	37,25
720	33,12
1200	37,01

Da queste cifre si può concludere quanto segue:

Le conducibilità dei tre alogenuri del cadmio crescono dal cloruro all'ioduro e bromuro; si nota dunque un comportamento differente da quello degli alogenuri del sodio per i quali si è visto che l'ioduro ha conducibilità più alta del bromuro. Anomalie di questo genere si osservano anche in soluzione acquosa, nel quale solvente il cloruro ha la conducibilità più alta. Questi fatti debbono essere messi in relazione con la formazione di molecole complesse che si dissociano solamente a forti diluizioni.

La conducibilità degli alogenuri del cadmio sciolti nell'acetamide fusa è piccola confrontata con quella di altri sali bivalenti esaminati. Inoltre alla diluizione di 1200 litri la conducibilità molecolare è ancora lontano dall'aver raggiunto il valore limite. Anche questo è in accordo con le osservazioni fatte in soluzione acquosa.

Numeri di trasporto dell'ioduro di cadmio.

È noto che lo ioduro di cadmio in soluzione acquosa ed alcoolica presenta numeri di trasporto che variano in modo anormale con la concentrazione e precisamente per forti valori di quest'ultima si ha per il catione un valore negativo e quindi per l'iodio un valore superiore all'unità ([1]). Ho eseguito misure di indici di trasporto per questo sale sciolto nell'acetamide fusa e stabilito l'andamento di essi in funzione della concentrazione.

Le determinazioni vennero fatte elettrolizzando la soluzione fra elettrodi di cadmio, in modo da non produrre separazione di iodio libero, limitandosi il fenomeno elettrolitico alla soluzione dell'anodo e separazione di cadmio al catodo.

Le misure presentano una certa difficoltà principalmente perchè il cadmio che si separa non aderisce al catodo, ma forma invece dei lunghi filamenti che tendono a diffondersi in direzione dell'anodo, dimodochè non si può proseguire l'esperienza per molto tempo.

Come recipiente di misura venne usato un tubo ad H della capacità di circa 50 cc. il cui compartimento anodico era munito di un sifone capillare che permetteva di estrarre la soluzione anodica senza togliere l'apparecchio dal termostato.

Come termostato si usò quello già descritto, però venne aumentata l'agitazione e fu aggiunto un coperchio per garantire l'uniformità per-

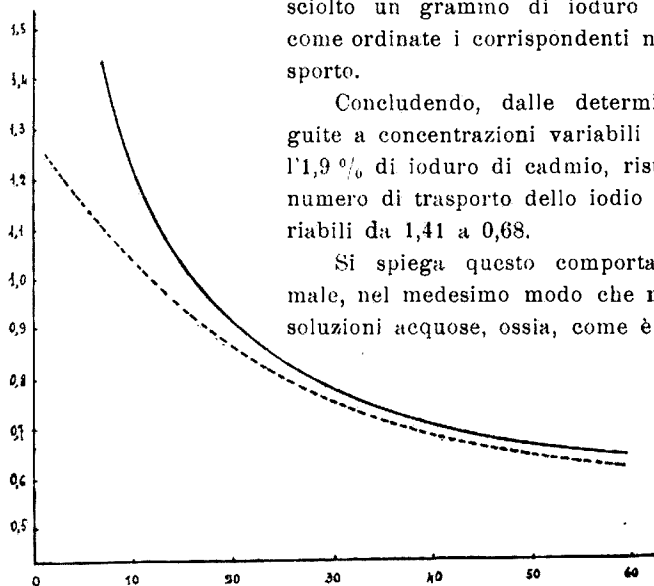
([1]) *Hittorf*, **Pogg. Ann.** (1859).

fetta della temperatura in profondità. Gli elettrodi erano costituiti da due grossi fili di cadmio purissimo amalgamati e ricoperti prima di ogni esperienza da uno strato di cadmio elettrolitico. Tutte le misure furono eseguite alla temperatura di 90°.

La titolazione dello iodio nel liquido primitivo ed in quello anodico fu eseguita volumetricamente col metodo Vohlard. La quantità di corrente passata attraverso all'apparecchio venne misurata con un voltametro ad argento.

I risultati sono riportati nella seguente tabella:

Soluzione primitiva		Soluzione anodica		Peso di Ag separato in gr.	Equivalenti di I trasportati	n	1–n
Peso in gr.	Equivalenti in Iodio	Peso in gr.	Equivalenti di Iodio				
17,9270	0 014840	14,0510	0,014946	0,0610	0,000796	1,41	— 0,41
18,2756	0,008839	14,6324	0,007020	0.0562	0,000653	1.25	— 0,25
16,9614	0,006021	15,0850	0,006007	0,0712	0,000673	1,02	— 0,02
17.2890	0,003659	14,7330	0,003532	0,0556	0,000438	0,85	0 15
18,4250	0,003428	14,5160	0,003205	0,0620	0,000430	0,75	0,25
17,6490	0,001900	14,8370	0,001928	0,0538	0,000338	0,68	0,32

Con i dati di questa tabella è stato costruito un diagramma (vedi figura) prendendo come ascisse i grammi di acetamide nei quali è sciolto un grammo di ioduro di cadmio e come ordinate i corrispondenti numeri di trasporto.

Concludendo, dalle determinazioni eseguite a concentrazioni variabili dal 15 % all'1,9 % di ioduro di cadmio, risultano per il numero di trasporto dello iodio dei valori variabili da 1,41 a 0,68.

Si spiega questo comportamento anormale, nel medesimo modo che nel caso delle soluzioni acquose, ossia, come è noto, con la presenza nelle soluzioni concentrate, di molecole complesse (ad esempio

$[CdJ_2]_2$) le quali dissociandosi danno luogo ad un anione complesso (es. $[CdJ_4]^{--}$ – $[Cd]^{++}$).

L'andamento della curva del numero di trasporto in soluzione di acetamide fusa, si avvicina molto a quella che si ha in soluzione acquosa per concentrazioni inferiori ad 1 parte di sale in 15 di acqua, per concentrazioni maggiori sale più rapidamente.

Questo è in accordo con il minore potere dissociante del solvente. Nel diagramma, la linea punteggiata si riferisce appunto alla soluzione acquosa secondo i dati di Hittorf.

Genova. — Istituto di Chimica Generale.

DENINA Ernesto. — **Una sintesi del "secondo principio" dell'energetica.**

Il principio di Clausius e il teorema di Carnot, di cui non occorre rilevare l' importanza per la continua applicazione che essi trovano in tutti i rami della fisica, sembrano porre l'energia termica in una posizione privilegiata rispetto alle altre forme di energia In realtà — come ho dimostrato in una serie di studi recenti [1] — tutte le forme di energia

[1] Nei quali ho cercato dapprima di generalizzare e precisare le formule di *Carnot, Helmholtz, Clapeyron, Berthelot,* il concetto di potenziale termodinamico, etc., fondamentali per la Fisico-chimica, ponendone in rilievo il campo di validità, il significato dei simboli e il nesso reciproco (Ingegneria V [n. 8. 1926] 278); valendomene quindi per ricavare in modo semplice e rigoroso le leggi dell'equilibrio omogeneo nei gaz perfetti e nelle soluzioni ideali, la cui grande varietà di espressioni ho dimostrato derivare dalle differenze nel oomputo delle « concentrazioni » che vi figurano (Ingegneria V [n. 10, 1926]). Ho quindi date le formule più generali per le trasformazioni isoterme, che legano le quantità di energia trasformate a temperatura costante e i loro incrementi al variare degli stati estremi della trasformazione isoterma stessa (L'Elettricista, **35**, 339, n. 23-24, 1926), ho esteso quindi tali formule a trasformazioni isotensionali (vedi nota 7) qualsiansi, per cui ho ricavate espressioni generiche estremamente generali, che comprendono come casi particolari le relazioni precedenti per le isoterme generalizzazioni alla loro volta di formule ben note dalla termodinamica (L'Elettricista, 1927).

All'uopo ho posto un secondo principio dell'energetica — riferito anche nel testo — che rappresenta l'espressione analitica più completa del concetto di decomponibilità di ogni forma di energia in un prodotto di due fattori: il fattore di tensione e il

si comportano con perfetta simmetria; tutte le relazioni che si ricavano dai principii summenzionati continuano a sussistere, quando si « circolino » ad arbitrio fattori di tensione e fattori di capacità (2); cosicchè nello stustudio di ciascuna forma particolare si trovano formule corrispondenti (3).

Si possono pertanto esprimere le leggi dell'energetica sotto nuove forme estremamente generali, atte a coordinare le numerose formule particolari, con grande vantaggio nelle applicazioni.

---

fattore di capacità; ne ho discusso la portata, il significato, e le varie forme nelle quali esso può venir introdotto, analoghe all'integrale di *Clausius* o al teorema di *Carnot* (cf. note citate) Nelle trasformazioni irreversibili poi si possono distinguere le forme superiori e le forme inferiori di energia (vedi nota 6; cfr. questa Gazzetta, **54** (n. 10, 1925) 638, dove ho dato un primo cenno della estensione analitica suddetta).

Infine ho trovato le relazioni differenziali, cui debbono obbedire i fattori di tensione e di capacità delle varie forme nelle quali si può trasformare l'energia, per un sistema qualsiasi, indipendentemente da ogni considerazione di trasformazioni finite particolari. Tali relazioni formano l'oggetto della presente Nota.

Per chi meno interessasse la trattazione completa, qui sviluppata, ho riassunto altrove le leggi più semplici e notevoli che reggono gli scambi di due sole forme di energia, e dell'energia interna — che corrispondono d'altronde ai casi più comuni — (dove ho pure passato rapidamente in rassegna in rassegna i risultati ottenuti nel mio sforzo di riordinamento dei principî teorici della Fisico-Chimica).

(2) Il concetto di fattori di tensione e di capacità per ogni forma di energia — svolto da *Rankine*, *Maxwell*, *Gibbs*, *D. Berthelot*, etc. — proviene dalla considerazione che ogni variazione di energia, dW, può mettersi sotto forma di prodotto di un termine finito, P, detto « fattore di tensione », per un termine infinitesimo, il quale esprime la variazione corrispondente di un secondo fattore, C, detto « fattore di capacità ».

Le proprietà fondamentali di un fattore di tensione consistono nell'uguaglianza dei suoi valori in tutti i punti di una fase in equilibrio; mentre un salto nel valore di un fattore di tensione è causa necessaria di una trasformazione « spontanea ». La quantità di energia di forma corrispondente che si può allora trasformare — in modo reversibile — vale il prodotto della « capacità » che « cade » dall'uno all'altro valore per il salto del fattore di tensione.

Poichè in ogni sistema i fattori di tensione tendono ad assumere un valore uniforme — ciò che corrisponde alle condizioni di equilibrio — l'energia va perdendo la sua « reattività », ossia la possibilità di trasformazione, donde il concetto di « degradazione dell'energia » svolto dal *Clausius*.

Per maggiori dettagli sul concetto di fattori di tensione e di capacità cfr. *Ostwald:* L'énergie (Paris, Alcan); *D. Berthelot* (pubblicazioni varie: in particolare Bull. Soc Chim. Fr., 35 [1924]; Zeit. Phys. Chem. **120**, 38 (1926). (3) Cfr. i lavori profondissimi del *Berthelot* (loc. cit. nota precedente) che mi ispirarono le prime idee sulla possibilità dell'attuale sintesi analitica dell'energetica.

Ho proposto ([1]) all'uopo di assumere come « secondo principio dell'energetica » il seguente postulato:

« *Per ogni forma di energia,* W, *esiste un* ([4]) *fattore* ([5]), P, *tale che per qualunque ciclo reversibile* ([6]):

$$\int \frac{dW}{P} = 0 \qquad (1)$$

Ho già discusso ripetutamente altrove ([1]) la portata e varie applicazioni di questo principio. Qui riassumo brevemente alcune considerazioni fondamentali, per maggiore chiarezza e per ricollegare ai lavori precedenti i nuovi risultati cui sono giunto, i quali, completando la sintesi dell'energetica basata sulla relazione (1), formano l'oggetto della Nota presente.

La funzione P viene detta « fattore di tensione »; d'altra parte la relazione (1) equivale alla condizione che $\frac{dW}{P}$ sia il differenziale esatto di una funzione, C, che viene detta « fattore di capacità » dell'energia di forma W.

La (1) rappresenta quindi la espressione analitica più completa delle considerazioni di Rankine, Maxwell, Gibbs, Le Chatelier, Berthelot ecc., sui fattori di tensione e di capacità.

Applicando tale principio a cicli diversi si ottengono alcuni teoremi di importanza fondamentale nelle applicazioni.

Tra le varie trasformazioni finite possibili di un sistema, hanno particolare interesse quelle durante le quali uno almeno dei fattori di tensione o uno dei fattori di capacità si mantiene costante. Diremo le

([4]) Almeno uno, in generale non uno solo, la scelta dovendosi quindi effettuare in base a considerazioni di opportunità nello studio di ciascuna forma particolare di energia. ([5]) Il cui valore è ben determinato per ogni stato del sistema. ([6]) Mentre nel caso di cicli irreversibili, le energie vengono a distinguersi in « superiori », per cui l'integrale risulta minore di zero e « inferiori », per cui l'integrale risulta invece maggiore (cfr. i lavori precedenti, cit.).

Il secondo principio di termodinamica si presenta così come un caso particolare di un principio assolutamente generale. Inoltre il concetto di temperatura, di entropia, così oscuri quando si considerino unilateralmente, rimangono in certo qual modo chiariti, per l'analogia con le altre forme di energia, i cui fattori di tensione e di capacità sono di interpretazione assai più facile (cfr. loc. cit.: Ingegneria, L'Elettricista, etc.).

prime « trasformazioni isotensionali » ([7]), le seconde « trasformazioni isoenergetiche » ([7])

Studieremo pertanto i cicli che si ottengono combinando in vario modo tali trasformazioni.

I.

Consideriamo una trasformazione isotensionale rispetto ad un fattore di tensione P_1, la quale porti il sistema da un certo stato iniziale A a un certo stato finale B. Durante la trasformazione in parola una certa quantità ([8]) di energia di forma corrispondente, ΔW_1, equivalente ([9]) al prodotto del fattore di tensione, P_1, per la diminuzione del fattore di capacità, ΔC_1, passa sotto altra forma.

Immaginiamo ora di far variare lo stato iniziale e lo stato finale di detta trasformazione isotensionale, secondo leggi qualsiasi fissate ad arbitrio, in modo che il fattore di tensione P_1 assuma il nuovo valore P'_1. Se A' e B' sono rispettivamente i nuovi stati, nei quali si sono così trasformati A e B, il sistema può evolversi dallo stato A' allo stato B' lungo una seconda trasformazione isotensionale.

Le due trasformazioni isotensionali così individuate: A B, A' B' e le due trasformazioni arbitrarie seguite dagli stati estremi A A', B B' ([10]) costituiscono un ciclo, che diremo « ciclo (qualsiasi) di due isotensionali ».

Applicando il secondo principio a tale ciclo, in modo ovvio ([11]), si ottiene:

([7]) Mentre nelle trasformazioni isotensionali la quantità di energia, che si trasforma nella forma corrispondente, vale il prodotto del fattore di tensione per la variazione del fattore di capacità; nelle trasformazioni isoenergetiche la quantità di energia corrispondente rimane costante (donde la denominazione), come si deduce immediatamente dalle definizioni stesse. ([8]) Col simbolo Δ indicherò sempre « diminuzione » della funzione indicata, durante la trasformazione in studio, cioè la differenza dei valori assunti dalla funzione nello stato iniziale e finale. ([9]) Cioè $\Delta W_1 = P_1 \Delta C_1$. ([10]) Le quali si possono immaginare in un « diagramma » opportuno come due linee, sulle quali debbono « scorrere » gli stati estremi della trasformazione isotensionale considerata, al variare del fattore di tensione corrispondente (cfr. su L'Elettricista [n. 23-24, 1926] il ragionamento allora svolto per le isoterme e immediatamente estensibile a qualunque isotensionale). ([11]) Ricordo che ΔW_1 rappresenta la « diminuzione » di energia W_1, cioè la quantità di energia di forma W_1 che passa ad altre forme; dW_1 invece rappresenta un « incremento » (cioè quantità di energia che da altre forme passa alla forma W_1): perciò ai due simboli competono segni contrari.

Gli indici A e B poi stanno a ricordare che gli integrali debbono essere estesi

$$\frac{\Delta W_1}{P_1} - \int_{P_1}^{P'_1} \left(\frac{dW_1}{P_1}\right)_B - \frac{\Delta W'_1}{P'_1} + \int_{P_1}^{P'_1} \left(\frac{dW_1}{P_1}\right)_A = 0$$

E differenziando rispetto a P_1, cioè, in altre parole, per uno spostamento infinitesimo ([12]) dell' isotensionale :

$$\frac{d}{dP_1}\left[\frac{\Delta W_1}{P_1}\right] dP_1 + \left(\frac{dW_1}{P_1}\right)_B - \left(\frac{dW_1}{P_1}\right)_A = 0$$

Effettuando la derivazione indicata :

$$\frac{\Delta W_1}{P^2_1} dP_1 = \frac{1}{P_1}\left[\frac{d\Delta W_1}{dP_1} dP_1 + (dW_1)_B - (dW_1)_A\right]$$

Moltiplicando per P_1^2 e ricordando che $\Delta W_1'$ è costante e indipendente da P_1 ([13]) si può scrivere :

$$\Delta W_1 = P_1 \frac{d}{dP_1}\left[\Delta W_1 - \int_{P_1}^{P'_1} (dW_1)_B - \Delta W'_1 + \int_{P_1}^{P'_1} (dW_1)_A\right]$$

La quantità tra parentesi quadre vale precisamente la quantità di energia di forma W_1, che si trasforma complessivamente quando si percorra il ciclo, nel senso tale, per cui, durante la trasformazione isotensionale di fattore P_1, ne risulti ΔW_1 la quantità scomparsa.

Indicando allora tale quantità di energia, trasformata complessivamente nel ciclo, con il simbolo ([14]) ΓW_1 :

$$\Delta W_1 = P_1 \frac{d\Gamma W_1}{dP_1} \qquad (2)$$

---

alle trasformazioni che abbiamo dette « degli estremi », AA' e BB', rispettivamente : e cioè l'integrando deve assumere successivamente valori corrispondenti agli stati, per cui è passato il sistema, rispettivamente al variare dello stato A da A ad A', dello stato B da B a B'.

([12]) Lungo le linee fissate AA', BB' (cfr. nota 10). Per ricordare tale vincolo conviene il simbolo delle derivate parziali. ([13]) Immagino infatti di « spostare » l'isotensionale di fattore P_1, lasciando invariata l'isotensionale di valore P'_1. ([14]) In generale distinguerò sempre con il simbolo Γ quantità che si riferiscono a un ciclo completo.

Questo risultato [15], estremamente generale [16] e notevole, collega la quantità di energia di forma qualsiasi, che si trasforma sotto valore costante del fattore di tensione, con la variazione subita, al variare del fattore di tensione, dalla quantità di energia della stessa forma, che si trasforma complessivamente in un ciclo di due isotensionali.

In altre, più brevi, parole si può dire che la formula (2) vale « *per qualsiasi forma di energia e per qualsiasi legge di derivazione* » [17].

Il teorema di Carnot rappresenta un caso particolarissimo della (2): quando l'energia considerata è di forma termica [18] e la derivata fatta a entropia costante [19].

[15] Come ho già detto nella nota (12) conviene il simbolo delle derivate parziali, per ricordare che la quantità derivata (ΓW_1) è legata alla legge di derivazione da un vincolo particolare, imposto dalla natura — arbitraria ma ben determinata — delle variazioni subìte dagli stati estremi della trasformazione isotensionale al variare di quest'ultima (cfr. nota 10). In realtà però la derivata in parola è una derivata totale di funzione di funzioni — infatti precisare tale vincolo equivale a precisare la natura delle relazioni, secondo le quali variano tutti i parametri da cui dipende lo stato del sistema. [16] In realtà la relazione (2) non corrisponde al risultato più generale possibile, implicando essa la restrizione che il valore di P_1 determini biunivocamente la trasformazione isotensionale.

È possibile pertanto metterla sotto una forma assai più generale, che non comporta alcuna corrispondenza tra la trasformazione isotensionale (cioè i suoi stati estremi) e il valore del fattore di tensione:

$$\Delta W_1 dP_1 = P_1 d\Gamma W_1$$

In tale formula dP_1 può anche essere nullo, e il ciclo tutto a fattore di tensione costante (cfr. i miei lavori precedenti).

Si conclude così che: *nessuna quantità di energia, di nessuna forma, si può trasformare reversibilmente, in modo ciclico, senza un salto del fattore di tensione corrispondente.* [17] Come si è più volte detto la legge di derivazione è determinata dalla natura delle trasformazioni AA', BB', le quali sono arbitrarie. [18] Quando l'energia W_1 è di forma termica, $P_1 = T$ (temperatura) e indicando con Q la quantità di calore assorbita isotermicamente, ΓQ il calore assorbito complessivamente in un ciclo di due isoterme, la (2) diventa, in generale, qualunque sia il ciclo (cioè ancora la legge di derivazione:

$$Q = T \frac{d\Gamma Q}{dT}$$

[19] Se le trasformazioni AA', BB' sono isoenergetiche, $\Gamma W_1 = \Delta W_1 - \Delta W'_1$, poichè allora $(dW)_A = d(W)_B = 0$ e quindi:

$$\Delta W_1 = P_1 \left(\frac{d\Delta W_1}{dP_1} \right)_{C_1} \qquad (2)$$

II.

Studiamo ora i sistemi più semplici, nei quali si abbiano soltanto a considerare trasformazioni di due forme di energia, oltre all'energia interna. Ricordo che nella « energia interna » si possono comprendere ([29]) tutte quelle forme di energia, il cui fattore di tensione si mantiene costante in tutte le trasformazioni che si vogliono considerare. Indicheremo l'energia interna ([29]) con U, le altre due forme di energia coi simboli generici già usati W, P, C rispettivamente per indicare le quantità di energia, il fattore di tensione e il fattore di capacità, contraddistinguendoli con gli indici 1 e 2.

---

dove C_1 ricorda che la derivata deve essere calcolata, tenendo costante il fattore di capacità C_1 negli stati estremi della trasformazione considerata.

Nel caso in cui W_1 sia di forma termica (cfr. nota precedente):

$$Q = T\left(\frac{dQ}{dT}\right)_S$$

che costituisce il noto teorema di *Carnot* (S essendo l'entropia, fattore di capacità dell'energia termica).

([29]) Definiamo qui come « energia interna » una forma di energia caratterizzata dalla proprietà di possedere un valore ben determinato per ogni stato del sistema, in modo tale che, per un ciclo qualunque:

$$\oint dU = O$$

il fattore di tensione ne risulta perciò una costante e il fattore di capacità proporzionale all'energia stessa, come segue immediatamente dal principio e dalle definizioni dianzi posti. La variazione di energia interna dipende pertanto esclusivamente dagli stati estremi della trasformazione, non dal cammino percorso.

Osservo quindi che, in virtù di questa definizione di « energia interna », ogni qualvolta si considerino sistemi, per i quali i valori dei fattori di tensione di determinate forme di energia si mantengono costanti, durante tutte le trasformazioni che si vogliono considerare, tali forme di energia si possono conglobare nell'energia interna, almeno per quanto concerne la validità delle leggi che stiamo per ricavare.

In breve, riassumendo con altre parole gli stessi concetti, viene qui inteso come « energia interna » il complesso di tutte quelle forme di energia il cui fattore di tensione risulta, almeno nelle condizioni particolari considerate, costante.

Si astrae così completamente dalla natura intrinseca dell'energia che denominiamo interna.

In virtù della legge di conservazione dell'energia, per una trasformazione infinitesima qualsiasi:

$$dW_1 + dW_2 + dU = 0 \qquad (3)$$

Quindi la formula (2) può scriversi ancora, identicamente [21]:

$$\Delta W_1 = - P_1 \frac{d\Gamma W_2}{dP_1} \qquad (4)$$

Oppure anche [21], sempre in virtù della (3):

$$\Delta W_2 = - \Delta U + P_1 \frac{d\Gamma W_2}{dP_1} \qquad (5)$$

Quest'ultima formula è singolarmente notevole, perchè rappresenta la massima generalizzazione della formula di Helmholtz, la quale ne costituisce un caso particolarissimo, quando l'energia W_1 sia di forma termica e W_2 sia l'energia di volume — corrispondente cioè al lavoro di una pressione esterna [22] — la derivata essendo inoltre calcolata a volume costante.

(21) Le formule (4) e (5) sono d'altronde generali, qualora con W_2 si convenga di indicare la sommatoria di tutte le forme di energia diverse dalla W_1 (e dall'energia interna) (cfr. i lavori precedenti cit. nella nota 1).

È poi facile trasformare le formule date in vario modo, secondo le opportunità del problema cui debbono applicarsi, come ad es. (cfr. nota 9):

$$\Delta C_1 = \frac{d\Gamma W_1}{dP_1} = - \frac{d\Gamma W_2}{dP_1}$$

etc. etc. (22) In queste condizioni le derivate essendo ancora qualsiasi, se **A** indica il massimo lavoro isotermico eseguito contro la pressione esterna, **C** il lavoro eseguito nel ciclo di due isoterme, p essendo la pressione, v il volume:

$$\mathbf{A} = \Delta U + T \frac{dC}{dT} = \Delta U + T \frac{d\Gamma Q}{dT} \qquad (5')$$

mentre per deduzione immediata:

$$Q = T \frac{dC}{dT} = T \frac{d\Gamma Q}{dT} \qquad (4')$$

E' ora possibile dalla (4) mettere in evidenza un altro risultato di grande importanza, perchè sotto forma simmetrica, semplice e facilissimo a ricordare, condensa numerose formule della fisica, di cui mette così in piena luce le analogie profonde, mentre d'altra parte permette di ricavarle in modo rapido, immediato ([23]).

Scriviamo infatti la (4) nel caso in cui la derivata venga calcolata, tenendo costante ([24]) il fattore di capacità C_2 nei due stati estremi.

In tali condizioni si ottiene immediatamente ([25]):

$$\Delta W_1 = - P_1 \left(\frac{d\Delta W_2}{dP_1}\right)_{C_2} \qquad (6)$$

Ovvero:

$$\Delta C_1 = - \left(\frac{d\Delta W_2}{dP_1}\right)_{C_2} \qquad (6')$$

Quando la derivata sia fatta a entropia costante, abbiamo visto (nota 19) che la (4') si riconduce alla formula di *Carnot;* quando la derivata sia invece fatta a volume costante la (5') dà la formula di *Helmholtz:*

$$A = \Delta U + T\left(\frac{dA}{dT}\right)_V$$

perchè allora C vale $A - A'$, A' essendo il massimo lavoro isotermico alla temperatura T'.

Risultano così evidenti le relazioni tra la formula di *Carnot* e quella di *Helmholtz* (cfr. i lavori precedenti cit. Ingegneria V [n. 8, 1926], 278).

([23]) È noto come l'applicazione diretta del teorema di *Carnot* — come del resto anche quella benchè già più breve, della ormula di *Helmholtz* — conducono a calcoli spesso lunghi, laboriosi, e, talvolta anche, nella forma riferita in molti trattati, non rigorosi nel loro svolgimento (cfr. le mie considerazioni sul metodo di applicare il secondo principio della termodinamica ai problemi particolari. Questa Gazzetta, 56, [1926]).

Le formule che stiamo per dare in questo lavoro mi sembrano pertanto presentare un vantaggio notevole per l'applicazione del secondo principio ai vari problemi.

([24]) In altre parole il ciclo di due isotensionali risulta costituito da due trasformazioni a P_1 costante e da due trasformazioni a C_2 costante. ([25]) Perchè $(dW_2)_A$ e $(dW_2)_B$ risultano allora nulli, per definizione stessa di isoenergetica (a C_2 costante), e quindi $\Gamma W_2 = \Delta W_2 - \Delta W'_2$ dove ΔW_2 e $\Delta W'_2$ corrrispondono rispettivamente alle trasformazioni a P_1 e P'_1 costante.

Differenziando quest'ultima relazione, il che equivale in altre parole a considerare una trasformazione infinitesima a P_1 costante [26]:

$$(dC_1)_{P_1} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2} dC_2 \qquad (7)$$

ossia:

$$\left(\frac{dC_1}{dC_2}\right)_{P_1} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2} \qquad (8)$$

E, per scambio nell'ordine delle due forme di energia:

$$\left(\frac{dC_1}{dC_2}\right)_{P_2} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_1} \qquad (8')$$

Queste due formule si possono tradurre in parole nel seguente *teorema fondamentale:*

([26]) Ricordo che, per definizione, $dW_2 = P_2 dC_2$. Inoltre dW_2 e quindi dC_2 si riferiscono a una trasformazione isotensionale (a P_1 costante). D'altra parte dC_2 rappresenta l'incremento del fattore di capacità quando il sistema passa dallo stato considerato (iniziale) ad uno stato (finale) infinitamente vicino; e per ambedue gli stati (iniziale e finale) i valori del fattore di capacità, (C_2 e $C_2 + dC_2$ rispettivamente), al variare del fattore di tensione P_1, debbono mantenersi costanti, per ipotesi. Pertanto dC_2 risulta indipendente del valore di P_1 e l'incremento subito da $P_2 dC_2$ al variare di P_1 dipende esclusivamente dall'incremento, dP_2, subito dal fattore di tensione (in corrispondenza all'incremento dP_1, a C_2 costante).

In forma analitica rigorosa:

$$\left(\frac{d}{dP_2}\left[\left(\frac{d\Delta W_2}{dP_1}\right)_{C_2}\right]\right)_{P_1} = \left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2}\left(\frac{dC_2}{dP_2}\right)_{P_1}$$

per cui dalla:

$$\left(\frac{dC_1}{dP_2}\right)_{P_1} = \left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2}\left(\frac{dC_2}{dP_2}\right)_{P_1}$$

ottenuta differenziando la (6'), si ricava immediatamente la (8)

Osservo inoltre, a proposito del rigore dei ragionamenti svolti, che io ho sempre usato notazioni e metodi del calcolo differenziale. Sarebbe forse preferibile valersi del calcolo delle variazioni; il passaggio dall'uno all'altro è però immediato; questa parendomi più una questione di forma che di essenza, mentre, d'altra parte, di precipua importanza mi sembrano piuttosto la semplicità del ragionamento e la sua corrispondenza fisica, tale che esso possa essere, per così dire, sempre « materializzato », seguito cioè dall'immaginazione su trasformazioni concrete.

« Per un sistema qualsiasi, nel quale si abbiano a considerare soltanto trasformazioni di energia interna ([27]) *e di due altre forme di energia, il rapporto incrementale dei fattori di tensione, computato tenendo costante il fattore di capacità di una delle due forme di energia, vale il reciproco, cambiato di segno, del rapporto incrementale dei fattori di capacità, dove venga mantenuto costante il fattore di tensione della seconda forma di energia ».*

O, più in breve:

« Il rapporto incrementale dei fattori di tensione, lungo una isoenergetica, vale il reciproco, cambiato di segno, del rapporto incrementale dei fattori di capacità, lungo una isotensionale, isoenergetica ed isotensionale riferendosi a due forme diverse di energia ».

Questo risultato si presenta con una grandissima simmetria, che gli conferisce una certa eleganza e lo rende facilissimo a ricordare. Basta infatti scrivere il rapporto incrementale dei fattori di tensione o di capacità, ponendo un fattore di capacità o di tensione costante: il secondo membro si ritrova quindi immediatamente, « incrociando », per così dire, i fattori di tensione e di capacità delle due forme di energia, cambiando cioè ordine e segno, sostituendo là dove nel primo membro vi è un fattore di una data specie e di una data forma di energia, il fattore dell'altra specie dell'altra forma di energia.

Esso poi risulta tanto più notevole, in quanto permette di dedurre, per semplice sostituzione di simboli, gran numero di formule particolari importantissime, come ora vedremo.

1. - *a*) *Effetto magneto termico.* = Così quando si abbiano, ad es., a studiare le relazioni tra l'energia termica e magnetica, essendo la prima caratterizzata dai fattori: temperatura T ed entropia S, rispettivamente di tensione e di capacità, la seconda dal campo magnetico H e dall' intensità di magnetizzazione σ, noi possiamo scrivere, senz'altro:

$$\left(\frac{dT}{dH}\right)_S = -\left(\frac{d\sigma}{dS}\right)_H$$

Moltiplicando per T i due termini della seconda frazione ([28]), po-

([27]) **Cfr. nota 20 a pag. 421.** ([28]) **In generale moltiplicando nelle (8) i due termini della prima frazione per P_1 e risolvendo rispetto a dP_1, si ricava:**

$$(dP_1)_{C_1} = -P_1\left(\frac{dC_2}{dW_1}\right)_{P_2} dP_2$$

$$(dP_1)_{C_2} = -P_1\left(\frac{dC_2}{dW_1}\right)_{P_1} dP_2$$

nendo [29] $-T(dS)_H = -(dQ)_H = C_H(dT)_H$, dove C_H è ii calore specifico a campo magnetico costante:

$$(dT)_S = \frac{1}{C_H} T \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_H dH \qquad (9)$$

la quale esprime l'incremento di temperatura che si riscontra per un aumento adiabatico del campo magneticò. Esso risulta proporzionale al coefficiente di temperatura dell' intensità di magnetizzazione, a campo magnetico costante [30].

b) *Effetto Weiss* [31]. — Scrivendo in modo egualmente immediato:

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_\sigma = -\left(\frac{dS}{d\sigma}\right)_T$$

e ricordando che $TdS = dQ$:

$$-(dQ)_T = T\left(\frac{dH}{dT}\right)_\sigma d\sigma \qquad (10)$$

la quale ci esprime ora la quantità di calore assorbito (-dQ) da un corpo magnetizzato per aumento nell' intensità di magnetizzazione. Essa risulta proporzionale al coefficiente di temperatura del campo magnetico, a intensità di magnetizzazione costante.

E' notevole la simmetria che si rileva nelle formule (9) e (10), la semplicità e l'analogia della loro deduzione.

c) *Effetto termo-elettrostatico* [32]. — Qualora si sostituisca all'energia magnetica l'energia elettrica, di fattori rispettivamente: differenza di potenziale V e quantità di elettricità q, circolando i simboli corrispondenti o direttamente dalle (8):

[29] Ricordo che si è dato il segno positivo al calore sviluppato, mentre il calore specifico corrisponde a calore assorbito. [30] *P. Weiss* et *A. Piccard*, C. R., **166**, 352 (1918); *P. Weiss* e *G. Foëx:* Le Magnètisme, *Armand Colin*, Paris, 1926, p. 149. [31] Mi sembra appropriato chiamare questo « effetto Weiss », essendo del tutto analogo all'effetto Peltier, come la formula (10) è analoga alla (12); ancora una volta insisto come la legge, espressa dalla (8), sia particolarmente adatta per mettere in evidenza e dar ragione della simmetria nei fenomeni che competono ad energie diverse. [32] Questo effetto termo-elettrostatico è analogo all'effetto magneto-elettrico e del tutto conforme al comportamento generale — secondo la legge « di azione e reazione » — presentato da qual si voglia sistema, espresso qualitativamente, in modo intuitivo,

$$(dT)s = \frac{1}{c_V} T \left(\frac{dq}{dT}\right)_V dV \qquad (11)$$

la quale ci dice similmente [33] che aumentando adiabaticamente la tensione di un corpo elettrizzato, o la differenza di potenziale tra le armature di un condensatore, si deve riscontrare un aumento di temperatura, proporzionale alla variazione di carica elettrica necessaria per mantenere il potenziale costante al variare della temperatura stessa.

---

dalla legge di *Le Chatelier*, quantitativamente, in termini precisi, da tutte le formule della fisica e fisico-chimica, che derivano dal secondo principio.

È chiaro che l'effetto termo-elettrostatico risulta anche proporzionale al coefficiente di temperatura della capacità C,

$$\left[\left(\frac{dq}{dT}\right)_V = V \frac{dC}{dT} \text{ ; essendo } q = CV\right]$$

e quindi anche del potere dielettrico, allo stesso modo come l'effetto magneto-termico risulta proporzionale al coefficiente di temperatura della suscettività magnetica.

(33) Cv rappresenta il calore specifico del sistema a tensione costante. Del resto si può scrivere un formula generica — ricavandola dallo (8) — per esprimere la relazione esistente tra le variazioni isoenergetiche dei due fattori di tensione, introducendo — per estensione del concetto di « calore specifico » — il concetto di « energia specifica », definita dalla relazione:

$$wdP = -PdC = -dW$$

Come il calore specifico, l'« energia specifica » varia al variare delle condizioni, nelle quali si vuole calcolare la quantità di energia che si trasforma e cioè non è caratteristica dello stato del sistema.

Pertanto le (8), risolte rispetto all'incremento di un fattore di tensione, dànno:

$$(dP_1)_{C_1} = -\left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{P_2} dP_2 \quad ; \quad (dP_1)_{C_2} = -\left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{P_1} dP_2$$

e moltiplicando ambo i termini della frazione nel secondo membro per P_1 e introducendo l'« energia specifica »:

$$(dP_1)_{C_1} = \frac{1}{(w_1)_{P_2}} P_1 \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} dP_2$$

(non è possibile introdurre l'energia specifica nell'espressione $(dP_1)_{C_2}$, perchè non ha senso parlare di « energia specifica a tensione costante » (dalla definizione stessa risulterebbe infatti: $w_{1P_1} = \infty$)

f) Effetto Peltier ed effetto termo-elettrostatico. – Viceversa ([34]):

$$-(dQ)_T = T\left(\frac{dV}{dT}\right)_q dq \qquad (12)$$

la quale ci permette di calcolare la quantità di calore sviluppata, a temperatura costante, per aumento di carica di un corpo isolato o di un condensatore (effetto termo-elettrostatico ([35]), oppure la quantità di calore che si sviluppa al passaggio di una carica elettrica al contatto tra due fasi (la f. e. m. di contatto essendo V). E' quest'ultimo noto col nome di effetto Peltier ([36]).

Nel caso, d'altronde assai generale, in cui la f. e. m. V sia funzione della sola temperatura ([37]), si può integrare ([38]) la equazione (12) per

([34]) Oppure:

$$-(dQ)_V = T\left(\frac{dV}{dT}\right)_S dq,$$

di interpretazione immediata. ([35]) Cfr. nota 32 a pag. 426. ([36]) L'effetto *Peltier* è conosciuto sperimentalmente per i contatti metallici e liquidi; in realtà il fenomeno deve essere generale, al contatto tra fasi qualsiasi. Nella formula (12) vi è da notare che il rapporto incrementale $\frac{dV}{dT}$ figura a q costante: ciò significa che l'*aumento di temperatura, per cui è calcolato l'aumento di f. e. m., deve avvenire senza lavoro elettrico* (isoenergeticamente). L'espressione trovata pertanto differisce alquanto da quella classica, dedotta dal *Thomson*, nella quale compare invece la forza termoelettrica complessiva (per una discussione più dettagliata cfr. la mia nota: « Sulla differenza di potenziale al contatto tra due fasi in equilibrio » che verrà pubblicata su L'Elettricista). ([37]) E quindi $\frac{dV}{dT}$ sia una derivata totale, indipendente cioè dalle modalità con le quali si fa variare la temperatura. ([38]) In generale quando i valori di P_1 e di P_2 si corrispondono biunivocamente (tali cioè che il valore dell'uno determini il valore dell'altro) e $\frac{dP_2}{dP_1}$ risulta perciò indipendente dal fattore di capacità mantenuto costante, si può integrare le (8) per una trasformazione isoterma finita:

$$\Delta C_1 = -\frac{dP_2}{dP_1}\Delta C_2 \qquad (16')$$

oppure immediatamente:

$$\Delta W_1 = -P_1\frac{dP_2}{dP_1}\Delta C_2 \qquad (16'')$$

tutta la trasformazione isoterma finita, che corrisponde al passaggio di una carica elettrica unitaria, cui compete uno sviluppo di Q calorie:

$$Q = -T \frac{dV}{dT} \qquad (13)$$

la quale ci esprime, ad es., la quantità di calore ambiente trasformata cemplessivamente in energia elettrica da una pila che funziona a temperatura costante [39] con f. e. m. V.

g) *Equazione di Clapeyron.* — Per i sistemi nei quali si hanno scambi di energia interna, termica (fattori T, S), con produzione (od assorbimento) di lavoro esterno (energia di volume) dovuto dall'azione di una pressione p (fattore di tensione) il volume essendo v (fattore di capacità, dalle (8):

$$\left(\frac{dS}{dv}\right)_T = -\left(\frac{dp}{dT}\right)_v \qquad (14)$$

ossia:

$$-(dQ)_T = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv \qquad (15)$$

la quale esprime la quantità di calore assorbito per un aumento isotermico di volume, quantità la quale risulta proporzionale al coefficiente di temperatura della pressione a volume costante [40].

Se p è funzione della sola T, integrando [38] per una diminuizione di volume Δv e un «assorbimento» corrispondente di calore Q:

$$Q = -T \frac{dp}{dT} \Delta v \qquad (16)$$

che è la formula di Clapeyron, ritrovata in modo semplice, rigoroso, tale da chiarirne la ragione dell' identità di forma con tante altre espressioni della fisica.

Le (8) ci dànno ancora un'altra relazione, oltre alla (14):

$$\left(\frac{dS}{dv}\right)_p = -\left(\frac{dp}{dT}\right)_S \qquad (17)$$

(39) È il termine detto «calore compensato» da *Helmholtz*, che compare nella ben nota formula di *Thomson-Helmholtz*. (40) Rilevo la simmetria di espressione con l'effetto *Weiss* (b), l'effetto termoelettrostatico e *Peltier* (f), l'effetto termico espresso dalla (18), etc. etc.

ossia:

$$-(dQ)_p = T\left(\frac{dp}{dT}\right)_S dv \qquad (18)$$

mediante la quale si può calcolare il calore assorbito a pressione costante, valendosi del coefficiente adiabatico di temperatura per la pressione [41].

La comparazione delle formule (15) e (18) con le precedenti rivela immediatamente una elegante simmetria e analogie profonde.

h) *Fenomeni elettro-capillari*. — Consideriamo ora una superficie (la cui area sia A, fattore di capacità dell'energia superficiale), di tensione superficiale γ (fattore di tensione), la cui differenza di potenziale al contatto sia V (fattore di tensione dell'energia elettrica). E' noto [42] come una variazione dell'area superficiale provochi uno spostamento di cariche, mentre d'altra parte alterando il valore del potenziale varia la tensione superficiale e viceversa. I legami tra le varie forme di energia, espressi dalle (8), ci permettono immediatamente di dedurre rigorosamente le relazioni elettro-capillari:

$$(dV)_A = -\left(\frac{dA}{dq}\right)_V d\gamma \qquad (19)$$

che lega le variazioni di potenziale elettrico e di tensione superficiale, oppure:

$$(dA)_\gamma = -\left(\frac{dV}{d\gamma}\right)_q dq \qquad (20)$$

la quale esprime la quantità di elettricità che si sposta in virtù di una deformazione della superficie. E se γ è biunivocamente determinato [43] dal valore di V:

$$\Delta A = -\frac{dV}{d\gamma}\Delta q \qquad (21)$$

[41] Naturalmente se p e T sono in corrispondenza biunivoca, $\frac{dp}{dT}$ è indipendente dal fattore di capacità mantenuto costante, $(dQ)_T = (dQ)_p$, poichè la costanza di T comporta la costanza di p e viceversa: la (15) e la (18) coincidono ed equivalgono ambedue alla (16). [42] Cf. ad es. *Chwolson*, Traitè de Physique, Paris, Hermann, T. IV. [43] Cf. nota (38) e l'analogia ormai evidente colla formula di *Clapeyron*.

che è la formula di Lippmann ([44]), Δq essendo la quantità di elettricità interessata ([45]) dalla diminuzione di area.

g) Fenomeni di elettrostrizione. — E' noto come un corpo, sotto l'azione di un campo elettrico, varia in generale di volume.

La formola (8) ci permette ancora di esprimere quantitativamente il fenomeno, fornendoci, ad es., le relazioni tra il volume del dielettrico polarizzato di un condensatore e la carica, a temperatura costante ([46]). Infatti, sapendo che i fattori delle forme di energia elettrica e di volume sono rispettivamente: differenza di potenziale V e carica q, pressione p e volume v, per sostituzione otteniamo:

$$(dv)_p = -\left(\frac{dV}{dp}\right)_q dq \qquad (22)$$

cioè in parole: la variazione di volume a pressione costante, per aumento di carica, risulta proporzionale all'aumento che si deve imporre alla pressione -in rapporto all'aumento di potenziale- per mantenere la carica costante.

E' ormai evidente come si possono in simile modo fabbricare quante si vogliono formule, per esprimere le relazioni esistenti tra due forme di energia qualunque.

2. - *Scambio di due forme di energia senza variazione di energia interna.* — In questo caso particolare la legge di conservazione della energia (3) si riduce alla:

([44]) Cfr. nota 42 a pag. 430. ([45]) Date le convenzioni qui fatte sul segno delle variazioni di energia (γdA essendo un lavoro eseguito « contro » la tensione superficiale) se ΔA rappresentadiminuzione di area, Δq indica quantità di elettricità che si sposta nel senso voluto dal campo elettrico.

$\frac{\Delta q}{\Delta A}$ poi vale la carica per unità di superficie, e cioè misura la « densità di carica ». Indicando quest'ultima con K, la formula (21) si può anche scrivere nella forma in cui viene data comunemente nei trattati:

$$\frac{d\gamma}{dV} = -K \qquad (21')$$

([46]) Si pone implicitamente la condizione che tutti i fattori di tensione di tutte le forme possibili di energia rimangano invariabili, eccettuati naturalmente la pressione e il potenziale elettrico, corrispondenti al volume e alla carica, che soli si vogliono qui considerare. Di modo chè, per quanto si è detto nella nota (20), tutte le forme di energia, diverse dall'energia elettrica e di volume, possono raggrupparsi nell'« energia interna ».

$$dW_1 + dW_2 = 0 \qquad (23)$$

Quindi moltiplicando nelle (8) i due termini della prima frazione per P_1P_2 e semplificando si ricava ([47]) facilmente:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{dP_1}{dP_2} \qquad (24)$$

che, integrata per immediata separazione di variabili, ci dice ancora, essendo k un coefficiente di proporzionalità:

$$P_1 = kP_2 \qquad (25)$$

cioè i fattori di tensione sono tra loro proporzionali.

a) *Formula di Wien.* — Quando l'energia radiante [fattori di tensione: frequenza ν; di capacità: entropia radiante S_r ([48])] si converte integralmente in energia termica (fattori T, S):

$$\nu = T\frac{d\nu}{dT}\ ;\ \nu = kT \qquad (26)$$

([47]) $$\left(\frac{dC_1}{dC_2}\right)_{P_1} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2};\ \left(\frac{P_2P_1dC_1}{P_1P_2dC_2}\right)_{P_1} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2};$$

così pure:

$$\left(\frac{dC_1}{dC_2}\right)_{P_2} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_1};\ \left(\frac{P_2P_1dC_1}{P_1P_2dC_2}\right)_{P_2} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_1}$$

ed essendo per una trasformazione qualunque:

$$P_1dC_1 = dW_1,\ P_2dC_2 = dW_2,\ \text{e}\ dW_1 = -dW_2$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_1} = \left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2}$$

Ossia il rapporto incrementale, tanto a C_1 come a C_2 costante, vale sempre l rapporto dei fattori di tensione stessi, ciò che comporta necessariamente la indipendenza del rapporto incrementale dal valore dei fattori di capacità: ossia i fattori di tensione si corrispondono biunivocamente (cfr. nota 38). ([48]) Definita dalla $dS_r = \frac{dW}{\nu}$ cfr. *Berthelot*, loc. cit., Bull. Soc. Chim. 35 (1924), p. 241 e Zeit. Phys. Chem. 120, 38 (1926).

b) *Formula di Foà per l'effetto Volta* ([49]). — Così pure quando si ammetta che nel sistema formato da due dischi affacciati, in cui ha sede l'effetto Volta, uno spostamento dei dischi e quindi di cariche elettriche corrispondenti, non provochi nessuna alterazione ([50]) di natura chimica od altro, ma esclusivamente ([51]) una variazione di energia elettrica ([49]) e termica:

$$V = T \frac{dV}{dT} \; ; \; V = kT \qquad (27)$$

In altre parole l' ipotesi che conduce alla (27) presuppone che l'energia corrispondente all'effetto Volta abbia origine puramente termica ([52]).

La formula è d'altronde generale ([53]): ogni qualvolta in un sistema isotermo, sede di una f. e. m., questa abbia origine puramente termica, il passaggio di una carica elettrica non comportando nessuna altra variazione di energia, nemmeno della forma da noi detta « interna », la forza elettromotrice agente risulta proporzionale alla temperatura assoluta.

Così al contatto tra due metalli, qualora si ammetta che la f. e. m. abbia origine solamente termica, o cioè corrisponda intieramente sol-

([49]) *E. Foà*. Nuovo Cimento (Nov. Ser.) **3** (n. 1/2 1926); cfr. anche la mia nota: « Sulle relazioni generali tra f. e. m. e temperatura », questa Gazzetta, (n. 1, 1927), nella quale dimostro che l'energia elettrica, calcolata in base alla quantità di elettricità che passa da un disco all'altro, sotto differenza di potenziale **V**, vale la somma delle energie: elettrostatica, immagazzinata nel sistema, e meccanica dovuta alle forze di attrazione tra i dischi. ([50]) Come vorrebbe ad es. la teoria chimica. ([51]) In accordo questo con la teoria dell'anticontatto. Cfr. loc. cit. ([52]) Cfr. *E. Perucca*, Nuovo Cimento. (Nuov. Ser.) **3** (n. 5, 1926). Combinando l'equazione (27) con la (13) (cfr. n. 37, 38), oppure ricorrendo semplicemente alla (23), la cui validità è condizione necessaria per la (27) (chiamando con Q il calore « assorbito »):

$$Q = V$$

cioè il lavoro elettrico per il passaggio di una quantità unitaria di elettricità vale integralmente il calore assorbito, la manifestazione di tale scambio di calore con l'esterno essendo probabilmente localizzata: al contatto tra i metalli costituenti i dischi e nell'interno di tutto il dielettrico, interposto tra i dischi stessi (cfr. la mia nota già citata: questa Gazzetta, **57**, (n. 1 1927). ([53]) Come ho dimostrato nello studio, già citato nelle note precedenti 49 e 52.

tanto al « calore Peltier » (54), essa deve risultare proporzionale alla temperatura assoluta.

c) *Relazione fra f. e. m. e campo magnetico.* — Quando l'energia elettrica (V, q) è di origine puramente magnetica (H, σ):

$$V = kH \qquad (28)$$

come, ad es., si riscontra nei generatori magnetoelettrici.

d) *Fotoelettricità.* — Se l'energia radiante (ν, S_r) si trasforma integralmente in energia elettrica (V, q):

$$V = k\nu \qquad (29)$$

ecc., ecc.

Si possono combinare ad arbitrio energie diverse, ottenendo altrettante formule analoghe.

III.

Calcolo dei fattori energetici. — Consideriamo ancora sempre sistemi per i quali siano possibili soltanto scambi di energia interna e di due altre forme di energia. Consideriamo una trasformazione infini-

(54) La qual cosa sarebbe vera, quando gli elettroni godessero realmente delle proprietà di gaz perfetti — ciò che, come è noto, viene ammesso nella teoria elettronica, almeno come prima approssimazione —.

Rigorosamente però ciò non deve essere, come dimostra il fatto — sperimentale — che la forza termoelettrica non risulta proporzionale al salto di temperatura (e cioè il potere termoelettrico non è costante), benchè lo scarto non sia in generale molto notevole — per quanto non spiegabile soltanto in base alla considerazione delle forze elettromotrici di *Thomson*, che si generano nei due metalli, per effetto del gradiente di temperatura in essi esistente. (Tali f. e. m. non risultano proporzionali al salto di temperatura, qualora si ammetta che il numero degli elettroni liberi vari con la temperatura) —.

La f. e. m. di contatto infatti deve corrispondere non soltanto all'energia termica, che si manifesta con l'effetto *Peltier*, ma anche alla differenza di « energia interna » posseduta dagli elettroni nei due metalli, e tale differenza non è nulla, per quanto probabilmente piccola, in quanto chè nei metalli gli elettroni in generale debbono obbedire a leggi differenti, per quanto presumibilmente prossime a quelle dei gaz perfetti. (Cfr. la discussione sulle f. e. m. di contatto in una mia nota in corso di pubblicazione su L'Elettricista).

tesima, isotensionale rispetto al fattore di tensione P_1 della forma di energia W_1. Durante la trasformazione stessa il fattore di tensione P_2 e i fattori di capacità C_1 e C_2 subiscono rispettivamente gli incrementi dP_2, dC_1, dC_2. Vogliamo esprimere la quantità di energia $(dW_1)_{P_1}$ trasformatasi, in funzione degli incrementi dei vari fattori:

$$(dW_1)_{P_1} = F'_{P_2} dP_2 = F'_{C_1} dC_1 = F'_{C_2} dC_2$$

Similmente vogliamo calcolare la quantità di energia di forma W_2, trasformatasi nelle stesse condizioni, in funzione degli stessi incrementi:

$$(dW_2)_{P_1} = F''_{P_2} dP_2 = F''_{C_1} dC_1 = F''_{C_2} dC_2$$

La quantità F''_{C_2} è, come è noto, il « *fattore* di tensione » P_2 della energia W_2; pertanto mi sembra appropriato denominare tutti i termini analoghi, tanto F'' che F': « *fattori energetici* », rispettivamente delle energie W_1 o W_2, a P_1 costante, rispetto a C_1 o a C_2 [55].

Dalle formule (8) si ottiene immediatamente, come si è visto [56]:

$$(dW_1)_{P_1} = - P_1 \left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2} dC_2 \; ; \; (dW_1)_{P_2} = - P_1 \left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_1} dC_2 \qquad (30)$$

$$(dW_2)_{P_2} = - P_2 \left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_2} dC_1 \; ; \; (dW_2)_{P_2} = - P_2 \left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_1} dC_1 \qquad (31)$$

le quali ci dicono che: « " il fattore energetico „ di una data forma di energia " rispetto al fattore di capacità „ dell'altra, vale il prodotto del fattore di tensione corrispondente per il rapporto incrementale dei due

[55] **Il « fattore di tensione » risulta così come il « fattore energetico » dell'energia considerata, rispetto al proprio fattore di capacità.** [56] **In vari casi particolari (cfr. § II, n. 1 *b*), *f*), *g*) etc.**

Le (30) e (31) si ottengono in modo generale dalle (8):

$$\left(\frac{dC_1}{dC_2}\right)_{P_1} = - \left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2} \; ; \; \left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{C_1} = - \left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_2}$$

moltiplicando i due termini della prima frazione rispettivamente per P_1 o per P_2 e ricordando che $P_1(dC_1)_{P_1} = (dW_1)_{P_1}$, $P_2(dC_2)_{P_1} = (dW_2)_{P_1}$

Dividendo poi membro a membro le espressioni corrrispondenti (30) e (31) si ritorna (come è naturale) alle (8) sotto forma di elevazione a quadrato.

fattori di tensione. Questo rapporto incrementale deve essere calcolato mantenendo costante un fattore di capacità di una delle due forme di energia, il fattore energetico risultando allora a " fattore di tensione costante „ dell'altra forma di energia ».

Anche questo risultato si presenta sotto una forma estremamente simmetrica.

Di esso, del resto, vennero già date numerose applicazioni [57].

Restano a calcolare i fattori energetici F'_{P_2}, F''_{P_2}, rispetto al fattore di tensione P_2.

A tale scopo applicheremo il secondo principio dell'energetica a un ciclo (finito) di quattro trasformazioni isotensionali: due rispetto a una data forma di energia– individuate da due valori costanti diversi del fattore di tensione corrispondente (P_1 e P'_1)— ; due rispetto all'altra forma di energia-individuate come le precedenti da due valori diversi costanti del fattore di tensione corrispondente (P_2 e P'_2)—.

Ricordo che la quantità di energia trasformata isotensionalmente si può calcolare in funzione della quantità di energia dell'altra forma trasformata nel ciclo, mediante la (4):

$$\Delta W_1 = - P_1 \frac{d\Gamma W_2}{dP_1}$$

Nel caso che ora stiamo considerando, la quantità di energia di forma W_2, trasformata [58] nella trasformazione a P_1 costante vale [59]:

$$-\int_{P_2}^{P'_2} (P_2 dC_2)_{P_1} \ ;$$

nella trasformazione a P'_2 costante :

$$-P'_2 \int_{P_1}^{P'_1} d(C_2)_{P'_2} \ ;$$

([57]) Cfr. nota 56 a pag. 435. ([58]) La quantità di energia che « scompare » in una trasformazione infinitesima, date le convenzioni di segno fatte, vale $- dW_2$, ossia $- P_2dC_2$. ([59]) Gli indici vogliono ricordare la natura della trasformazione isotensionale, cui deve essere esteso l' integrale.

nella trasformazione a P'_1 costante:

$$+\int_{P_2}^{P'_2} (P_2 dC_2)_{P'_1} ;$$

nella trasformazione a P_2 costante:

$$+ P_2 \int_{P_1}^{P'_1} d(C_2)_{P_2}.$$

In definitiva:

$$\Gamma W_2 = \int_{P_2}^{P'_2} [(P_2 dC_2)_{P'_1} - (P_2 dC_2)_{P_1}] + P_2 \int_{P_1}^{P'_1} d(C_2)_{P_2} - P'_2 \int_{P_1}^{P'_1} d(C_2)_{P'_2}$$

Qnindi:

$$\frac{\Delta W_1}{P_1} = - \frac{d\Gamma W_2}{dP_1} = \int_{P_2}^{P'_2} P_2 \frac{d\left(\frac{dC_2}{dP_2}\right)_{P_1}}{dP_1} dP_2 + P_2 \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} - P'_2 \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P'_2}$$

E differenziando ancora rispetto a P_2 (il che equivale in altre parole ad applicare la formula a una trasformazione infinitesima) ([60]):

$$\frac{(dW_1)_{P_1}}{P_1} = - P_2 \left(\frac{d}{dP_1}\left[\left(\frac{dC_2}{dP_2}\right)_{P_1}\right]\right)_{P_2} dP_2 + P_2 \left(\frac{d}{dP_2}\left[\left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2}\right]\right)_{P_1} dP_2 +$$

$$+ \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} dP_2$$

([60]) Osservo che, differenziando rispetto P_2, $\frac{d(\Delta W_1)_{P_1}}{dP_2} = (dW_1)_{P_1}$, poichè ΔW_1 vale la quantità di energia « scomparsa » nella trasformazione isotensionale, durante la quale il fattore di tensione P_2 passa dal valore P_2 al valore P'_2, e $(dW_1)_{P_1}$ invece l'« incremento » di energia nella trasformazione infinitesima, in cui P_2 varia da P_2 a $P_2 + dP_2$.

E in definitiva, semplificando [61]:

$$(dW)_{1P_1} = P_1 \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} dP_2 \qquad (32)$$

la quale, per scambio nell'ordine delle due forme di energia, equivale alla:

$$(dW_2)_{P_2} = P_2 \left(\frac{dC_1}{dP_2}\right)_{P_1} dP_1 \qquad (32)$$

le quali ancora si possono mettere [62] sotto la unica forma equivalente, estremamente simmetrica:

$$\left(\frac{dC_1}{dP_2}\right)_{P_1} = \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} \qquad (33)$$

Il risultato espresso da questa formula (33) si presenta così sotto una forma analoga al precedente espresso dalle (8): l'uno essendo ottenuto, applicando il secondo principio a un ciclo di due isotensionali rispetto a W_1 e due isoenergetiche rispetto a W_2, l'altro applicando lo stesso principio a un ciclo di due isotensionali rispetto a W_1 e due isotensionali rispetto a W_2.

Le formule (33) si traducono, in parole, nel teorema seguente, che la grandissima simmetria ancora rende assai facile a ricordare: « *Per un sistema qualsiasi — nel quale si abbiano a considerare soltanto trasformazioni di energia interna e di due altre forme di energia — i due rapporti incrementali che si possono formare con un fattore di capacità e un fattore di tensione di due forme diverse di energia, calcolati tenendo costante il secondo fattore di tensione, sono uguali* ».

[61] Poichè:

$$\left[\frac{d}{dP_1}\left(\frac{dC_2}{dP_2}\right)_{P_1}\right]_{P_2} = \left[\frac{d}{dP_2}\left(\frac{dC_1}{dP_1}\right)_{P_2}\right]_{P_1}$$

gli incrementi essendo calcolati a partire dallo stesso stato del sistema (cioè dello stesso valore di C_2, il quale corrisponde — nel ciclo considerato — al vertice donde escono le due trasformazioni isotensionali a P_1 e a P_2 costanti. [62] Ricordando che, al solito, $dW_1 = P_1 dC_1$, $dW_2 = P_2 dC_2$.

Ossia in forma più breve e mnemonica: « I rapporti degli incrementi isotensionali di un fattore di capacità e di un fattore di tensione delle due forme diverse di energia, sono eguali ».

Lo stesso teorema si può modificare, secondo le (32): « Il " fattore energetico " di una data forma di energia, " a fattore di tensione costante " rispetto al fattore di tensione dell'altra forma di energia, vale il prodotto della derivata del fattore di capacità di quest'ultima rispetto al fattore di tensione della prima, moltiplicata per il valore di quest'ultimo fattore, la derivata essendo calcolata mantenendo costante il secondo fattore di tensione ».

Come già si è visto dianzi nell'applicazione delle formule (8), basta ora sostituire nelle (32) e nelle (33) ai simboli P_1, P_2, C_1, C_2, i fattori di tensione e di capacità di forme particolari di energia, per ottenere in serie numerose formule, alcune delle quali assai importanti.

a) Fattore termico a temperatura costante. — Se W_2 è di forma termica (T, S), W_1 di volume (p, v):

$$(dQ)_T = T \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dp \qquad (34)$$

il calore sviluppato a temperatura costante, per un aumento di pressione, è proporzionale alla temperatura stessa e al coefficiente di temperatura del volume a pressione costante [63].

[63] Cfr. l'analogia con la formula (15). Ancora una volta appare il vantaggio di questa sintesi del secondo principio, per mettere in evidenza le relazioni tra le varie formule.

Dalle (8) infatti noi ricaviamo le relazioni che legano le variazioni isoenergetiche di un fattore di tensione alle variazioni contemporaneamente subite dall'altro fattore di tensione:

$$(dP_1)_{C_1} = -\left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{P_2} dP_2 \,;\; (dP_1)_{C_2} = -\left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{P_1} dP_2$$

oppure le relazioni che legano le quantità di energia di data forma che si è trasformata (o la variazione del fattore di capacità) a tensione costante alle variazioni contemporaneamente subite dal fattore di capacità dell'altra forma di energia:

$$P_1(dC_1)_{P_2} = (dW_1)_{P_2} = -P_1\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_1} dC_2 \;;\; (dC_1)_{P_2} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_1} dC_2$$

$$P_1(dC_1)_{P_1} = (dW_1)_{P_1} = -P_1\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2} dC_2 \;;\; (dC_1)_{P_1} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2} dC_2$$

Mentre dalle (33) ricaviamo le relazioni che legano le variazioni isotensionali di

Se W_1 di forma magnetica (H, σ), W_1 essendo sempre di forma termica (T, S):

$$(dQ)_T = T \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_H dH \qquad (35)$$

che dà l'effetto termico per variazione del campo magnetico ([64]).

Se W_2 è di forma elettrica (V, q):

---

un fattore di tensione di una data forma di energia alle variazioni contemporaneamente subìte dal fattore di capacità dell'altra forma di energia:

$$(dP_1)_{P_2} = -\left(\frac{dP_2}{dC_1}\right)_{P_1} dC_2$$

oppure le relazioni che legano la quantità di energia trasformata (o la variazione del fattore di capacità) a tensione costante alle variazioni contemporaneamente subite dal fattore di tensione dell'altra forma di energia:

$$P_1(dC_1)_{P_1} = (dW_1)_{P_1} = P_1\left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} dP_2 \; ; \; (dC_1)_{P_1} = \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} dP_2$$

Riusciamo così a calcolare in ogni caso la variazione isoenergetica e isotensionale di un fattore e la quantità di energia trasformata a tensione costante (la quantità di energia trasformata isoenergeticamente è nulla), mentre, d'altra parte, il rapporto tra gli incrementi contemporaneamente subìti dal fattore di capacità e dal fattore di tensione della stessa forma di energia vale, a meno del segno « l'energia specifica » (definita nella nota 33), divisa per il fattore di tensione stesso.

([64]) E' pure degna di nota la relazione esistente tra le espressioni che dànno la quantità di calore (assorbito a temperatura costante) e l'aumento (adiabatico) di temperatura, per incremento eguale del fattore di tensione dell'altra forma di energia in gioco. Così, confrontando la formula (35) con la (9), si ha:

$$(dQ)_T = C_H (dT)_S$$

di interpretazione immediata: a meno di infinitesimi di ordine superiore, il riscaldamento adiabatico corrisponde ad una quantità di calore — immagazzinata in virtù della capacità calorifica del sistema — eguale a quella che si sarebbe manifestata, sviluppandosi all'esterno, qualora si fosse posto il sistema a contatto con una « sorgente di calore » (nel senso dato in termodinamica) capace di assorbirla, a temperatura costante.

Considerazioni analoghe si possono ripetere per le formule (34), (36) etc. In generale, dalle formule generiche poste nella nota (63) e nella nota (33):

$$(dW_1)_{P_1} = (w_1)_{P_2} (dP_1)_{C_1}$$

essendo w l' « energia specifica » a tensione costante (dell'altra forma di energia). La formula si può interpretare, estendendo i ragionamenti precedenti.

$$(dQ)_T = T\left(\frac{dq}{dT}\right)_V dV \qquad (36)$$

che dà l'effetto ([65]) termoelettrostatico per aumento di tensione.

E così via, gli esempi potendosi moltiplicare a volontà.

b) Le formule (33) infine permettono ancora di mettere in evidenza una relazione interessante tra le variazioni contemporaneamente subìte dal fattore di tensione di una data forma di energia e dal fattore di capacità dell'altra, durante una trasformazione isotensionale :

$$(dP_1)_{P_2} = \left(\frac{dP_2}{dC_1}\right)_{P_1} dC_2$$

$$(dP_2)_{P_1} = \left(\frac{dP_1}{dC_2}\right)_{P_2} dC_1$$

Nel caso in cui si considerino le stesse coppie di energie particolari, come dianzi :

$$(dT)_p = \left(\frac{dp}{dS}\right)_T dv \; ; \; (dp)_T = \left(\frac{dT}{dv}\right)_p dS \qquad (38)$$

$$(dT)_H = \left(\frac{dH}{dS}\right)_T d\sigma \; ; \; (dH)_T = \left(\frac{dT}{d\sigma}\right)_H dS \qquad (39)$$

$$(dT)_V = \left(\frac{dV}{dS}\right)_T dq \; ; \; (dV)_T = \left(\frac{dT}{dq}\right)_V dS \qquad (40)$$

ecc., ecc.

IV.

Ho già notato precedentemente che le trasformazioni di maggiore interesse sono le isotensionali e le isoenergetiche; ed applicato in conseguenza il secondo principio nella forma (1) ai cicli ottenuti combinando in modo diverso tali trasformazioni.

Lo studio del ciclo di due isotensionali e due trasformazioni qualunque ci ha condotto alla formula assai importante:

$$\Delta W_1 = P_1 \frac{d\Gamma W_1}{dP_1} \qquad (2)$$

([65]) Cfr. nota 32.

Il ciclo di due isotensionali e due isoenergetiche rispetto alla stessa forma di energia, alla modificazione particolare della precedente:

$$\Delta W_1 = \left(\frac{d\Delta W_1}{dP_1}\right)_{C_1}$$

Il ciclo di due isotensionali rispetto a una forma di energia e due isoenergetiche rispetto all'altra forma di energia ha fruttato il risultato denso di vantaggiose applicazioni:

$$\left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_1} = -\left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{P_2} \qquad (8)$$

Infine il ciclo di quattro isotensionali: due rispetto a una forma di energia e due rispetto all'altra forma di energia, porta alla formula:

$$\left(\frac{dC_1}{dP_2}\right)_{P_1} = \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} \qquad (33)$$

che pure abbiamo vista così feconda.

Resta a considerare il ciclo di quattro isoenergetiche, due rispetto a una forma di energia (C_1 = cost.; C'_1 = cost.), due rispetto all'altra (C_2 = cost.; C'_2 = cost.). Applicando a questo ciclo il secondo principio sotto forma dell'equazione (1) si ricava [66] che l'

$$\int_{C_2}^{C'_2} \left(\frac{dU}{P_2}\right)_{C_1}$$

è costante, indipendente cioè del valore di C_1. Anche l'integrando quindi deve risultare indipendente da C_1.

Il risultato presenta scarso interesse.

([66]) **Basta ricordare che la variazione di energia lungo l'isoenergetica corrispondente è nulla; d'altra parte per la legge di conservazione dell'energia:**

$$dW_1 + dW_2 + dU = o.$$

V.

Generalizzazione ulteriore. — I risultati ottenuti nel § II e nel § III riguardono, come ho detto, sistemi nei quali le condizioni poste erano tali da lasciare variabili i fattori di tensione di due sole forme di energia ([67]).

Mi sembra pertanto opportuno considerare ora la possibilità di generalizzare tali risultati ai casi in cui il numero delle forme diverse di energia in gioco sia qualunque.

1) Ho già notato ([68]) che, qualora si convenga di chiamare con W_2 la sommatoria di tutte le forme di energia in gioco, eccettuate la energia di forma W_1 e l'energia interna ([67]), la (4), la (5) valgono in generale. In particolare: quando il fattore di tensione P_1 venga fatto variare mantenendo costanti, negli stati estremi della trasformazione considerata, i fattori di capacità di tutte le forme di energia conglobate in W_2:

$$(\Delta W_1)_{P_1} = - P_1 \left(\frac{d\Delta W_2}{dP_1}\right)_{C_2,C_3,C_4,\dots} \tag{41}$$

E ripetendo quindi un ragionamento, del tutto simile a quello che ha servito per ricavare la (7) si trova:

$$(dC_1)_{P_1} = - \left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2,C_3\dots} dC_2 - \left(\frac{dP_3}{dP_1}\right)_{C_2,C_3\dots} dC_3 + \dots\dots \tag{42}$$

per cui si vede come basti aggiungere al secondo membro, nella (7) tanti termini analoghi, quante sono le forme di energia diverse da W_2 e da U, mentre i rapporti incrementali debbono calcolarsi, mantenendo costanti tutti i fattori di capacità, diversi da C_1.

La (42) si può scrivere concisamente:

$$(dC_1)_{P_1} = - \sum_{i \neq 1} \left(\frac{dP_i}{dP_1}\right)_{C_2,C_3\dots} (dC_i)_{P_1} \tag{43}$$

([67]) **Cfr. nota ([20]) dove ho precisato quello che si deve intendere per « energia interna ».** ([68]) **Cfr. nota (21) paragr. II.**

la quale si può porre ancora sotto una forma convenzionale, particolarmente simmetrica e facile a ricordare, che perciò ritengo utile:

$$\sum (dC_i)_{P_1} (dP_i)_{C_2, 3, \ldots} = 0 \qquad (44)$$

Per un sistema qualsiasi la sommatoria dei prodotti delle variazioni dei fattori di capacità e dei fattori di tensione corrispondenti è nullo, qualora si computino i primi mantenendo costante il fattore di tensione di una data forma di energia, gli altri mantenendo costanti i fattori di capacità di tutte le altre forme di energia ([69]).

E in modo ormai ovvio, si ricava ancora ([70]):

$$(dC_n)_{P_m} = -\sum_{i \neq n} \left(\frac{dP_i}{dP_n}\right)_{\sum C_j \atop j \neq m} (dC_i)_{P_m} \qquad (45)$$

ovvero:

$$(dW_n)_{P_m} = -\sum_{i \neq n} P_n \left(\frac{dP_i}{dP_n}\right)_{\sum C_j \atop j \neq m} (dC_i)_{P_m} \qquad (46)$$

E' così possibile calcolare « per un sistema qualsiasi, la quantità di energia di forma qualsiasi, trasformatasi in una trasformazione isotensionale qualsiasi, in funzione degli incrementi, contemporaneamente subiti dai fattori di capacità delle altre forme di energia, moltiplicando questi ultimi per i " fattori energetici „ corrispondenti. Tali " fattori energetici „ valgono precisamente il prodotto del rapporto incrementale dei fattori di tensione — l'uno corrispondente al fattore di capacità, l'altro alla forma di energia, di cui si vuol calcolare la variazione — per il valore di quest'ultimo fattore, i rapporti incrementali poi essendo

([69]) Si intende che, qualora le condizioni, imposte dal teorema, non bastino a determinare univocamente gli incrementi, ma occorra precisare altre condizioni, queste, pur essendo arbitrarie, debbono essere le stesse nel computo di tutti gli incrementi di fattori della stessa specie.

([70]) L'indice $\sum_{j \neq m} C_j$ apposto al rapporto incrementale, sta ad indicare che debbono essere mantenuti costanti tutti i fattori di capacità, meno C_m.

calcolati tenendo costanti tutti i fattori di capacità delle varie forme, meno quello corrispondente all'energia, che si vuol computare ».

E' evidente la simmetria ed immediata la generalizzazione dei « fattori energetici » definiti nel caso particolare del § III.

Qualora i valori dei fattori di tensione delle varie forme d'energia in gioco stiano tra di loro in corrispondenza biunivoca, talchè la costanza di uno comporti la costanza di tutti i rimanenti, i rapporti incrementali che compaiono nelle formule precedenti (42-46) risultano ben determinati, indipendentemente dalle condizioni in cui vengono calcolati: integrando quindi dall'uno all'altro estremo di una trasformazione [71] isotensionale finita [72], si ricava:

$$\sum_i (\Delta C_i)_P \, dP_i = 0 \qquad (47)$$

nella quale consiste la importantissima equazione già nota, cosidetta dell' « isoequilibrio », casi particolari dalla quale sono numerosissime formule e in particolare quelle che abbiamo già dedotte in precedenza, ricavandole direttamente dalle (8), in corrispondenza della formula generica (16') o (16''), presentatasi come una generalizzazione della equazione di Clapeyron [73].

2) Consideriamo ora un ciclo di quattro trasformazioni; due isotensionali rispetto a una data forma di energia W_1, due isotensionali rispetto a tutti i rimanenti fattori di tensione [74]. Ripetendo lo stesso

[71] Poichè la costanza di un fattore comporta la costanza dei rimanenti, una trasformazione isotensionale rispetto a una forma di energia risulta a fortiori tale rispetto a tutte le forme in gioco. Una trasformazione siffatta, la quale avviene senza salto di nessun fattore di tensione — e che non procederebbe quindi spontaneamente abbandonando il sistema a sè — viene detta in « isoequilibrio ». [72] Già considerata da Le Châtelier, etc. Cfr. i lavori di D. Berthelot, più volte citati: Bull. Soc. Chim. Fr. 35. - 1924 e le mie pubblicazioni precedenti, di cui ho dato le indicazioni bibliografiche nella nota [1].

ΔC_i sono le « quantità di capacità » o brevemente le « capacità » in gioco (cioè la variazione di entropia, o di volume, o di superficie, o le cariche elettriche, passate, ecc.), durante la trasformazione isotensionale considerata. [73] Vedi paragr. II, nota (38). Infatti nel caso in cui si abbiano soltanto due forme di energia in gioco (oltre all'energia interna) la (47) si riduce a:

$$\Delta C_1 = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)\Delta C_2 \quad \text{ossia alla} \quad \Delta W_1 = -P_1\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)\Delta C_2,$$

cioè alla precisamente alla (16') e (16''). [74] Qualora ciò sia possibile.

ragionamento come nel § III [75], si dimostra rigorosamente che si possono nelle formule, allora date, aggiungere tanti termini analoghi quante sono le forme possibili di energia, quindi:

$$(dW_1)_{P_1} = P_1 \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2,P_3....} dP_2 + P_1 \left(\frac{dC_3}{dP_1}\right)_{P_2,P_3...} dP_3 + ... \qquad (48)$$

ossia:

$$(dW_1)_{P_1} = \sum_{i=1} P_1 \left(\frac{dC_i}{dP_1}\right)_{\sum\limits_{j=1} P_j} dP_i \qquad (49)$$

la quale ci permette di calcolare la quantità di energia comparsa sotto una data forma, durante una trasformazione isotensionale, in funzione degli incrementi, contemporaneamente subiti dai fattori di tensione di tutte le altre forme di energia, moltiplicando questi ultimi per certi « fattori energetici », la cui espressione si presenta sotto una forma simmetrica con quelle precedentemente trovate.

VI.

La coesistenza delle formule (8) e delle (33) implica alcune relazioni di qualche interesse tra i vari rapporti incrementali.

Confrontando infatti le espressioni che dànno lo stesso incremento di un fattore di capacità, in funzione dell' incremento contemporaneamente subito dai fattori dell'altra forma di energia:

$$(dC_1)_{P_1} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2} dC_2 \qquad\qquad (dC_1)_{P_1} = \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} dP_2$$

otteniamo immediatamente, dividendo membro a membro:

$$\left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_2} \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} = -\left(\frac{dC_2}{dP_2}\right)_{P_1} \qquad (50)$$

[75] Ho già osservato ripetutamente come le formule (4) e (5) valgono in generale, purchè con W_2 si convenga di indicare la sommatoria di tutte le forme d'energia in gioco, diverse da W_1.

Ora abbiamo posto, per definizione di energia specifica ([76]) w, le eguaglianze:

$$(dW_2)_{P_1} = -(w_2)_{P_1}(dP_2)_{P_1} = P_2(dC_2)_{P_1}$$

e quindi deve essere:

$$-\left(\frac{dC_2}{dP_2}\right)_{P_1} = \frac{(w_2)_{P_1}}{P_2} \qquad (51)$$

Sostituendo nella (50) si ricava:

$$(w_2)_{P_1} = P_2 \left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_2} \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} \qquad (52)$$

La (51) e la (52) danno il modo di calcolare l'« energia specifica » a tensione costante.

Le formule (50) e (52) ci permettono inoltre di collegare la quantità di energia trasformata, mantenendo costante il fattore di tensione dell'altra forma di energia, alla variazione del proprio fattore di tensione, come pure gli incrementi subìti nelle stesse condizioni dai due fattori di tensione e di capacità tra loro. Infatti, con calcoli ovvi:

$$(dW_2)_{P_1} = -P_2 \left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_2} \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} dP_2 \qquad (53)$$

come pure:

$$(dC_2)_{P_1} = -\left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_2} \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} dP_2 \ ; \ (dP_2)_{P_1} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2} \left(\frac{dP_1}{dC_2}\right)_{P_2} dC_2 \qquad (54)$$

Infine, scrivendo la (50) dopo aver scambiato tra loro le due forme di energia e moltiplicando membro a membro si giunge alla relazione:

$$\left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_2} \left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_1} = \left(\frac{dC_1}{dC_2}\right)_{P_2} \left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{P_1} \qquad (55)$$

([76]) Cfr. nota (33).

la quale collega le variazioni isoenergetiche dei fattori di tensione alle variazioni isotensionali dei fattori di capacità nella forma più simmetrica. La (55) può essere dedotta nel modo più rapido moltiplicando fra di loro le due espressioni (8) ([77]).

VII.

Cenni riassuntivi dei risultati principali. — In conclusione ho tentato lo studio dell'energetica in una forma simmetrica rispetto a tutte le forme di energia, estendendo le relazioni della termodinamica con il porre un « secondo principio dell'energetica » sotto la forma:

$$\int \frac{dW}{P} = 0 \qquad (1)$$

(dW essendo la quantità di energia di data forma trasformata; P — per definizione costituita dalla stessa (1), che ne afferma assiomaticamente l'esistenza — il fattore di tensione; l'integrale esteso a un ciclo riversibile).

L'applicazione del principio alle trasformazioni isotensionali mi ha condotto a relazioni — estremamente generali — che ho dettagliatamente ricavate e discusse nei miei lavori precedenti.

In particolare ho ricavato una relazione — che rappresenta la massima estensione del teorema di Carnot — sotto la forma:

$$\Delta W_i = P_i \frac{d\Gamma W_i}{dP_i} \qquad (2)$$

valida per una trasformazione « isotensionale » qualsiasi, durante la quale si trasforma la quantità ΔW_i di energia W_i (a P_i costante), ΓW_i essendo la quantità di energia della stessa forma trasformata in un ciclo di due isotensionali e di due altre trasformazioni qualsivogliano (la formula essendo, in altre parole, valida, qualunque sia la legge di derivazione).

([77]) Infatti, effettuando il prodotto delle due espressioni — ottenute dalla (50), prendendo le due forme di energia in gioco nei due ordini diversi possibili — si viene ad eliminare la relazione (33), compresa nella (50).

Ne ho quindi dedotto un teorema, il quale si presenta estremamente simmetrico — ciò che lo rende assai facile a ricordare e molto vantaggioso nelle applicazioni, come si è visto. — Qualora si abbiano a considerare soltanto trasformazioni di energia interna e di due altre forme di energia (W_1, W_2), il rapporto incrementale dei fattori di tensione (P_1, P_2), computato mantenendo costante il fattore di capacità di una forma di energia, vale il reciproco cambiato di segno del rapporto incrementale dei fattori di capacità (C_1, C_2), computato mantenendo costante il fattore di tensione dell'altra forma di energia:

$$\left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_1} = -\left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{P_2} \; ; \; \left(\frac{dP_1}{dP_2}\right)_{C_2} = -\left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{P_1} \qquad (8)$$

Scritto il primo membro, il secondo se ne deduce immediatamente « incrociando » i fattori di tensione e di capacità. Ricordo l'importante osservazione che nell'energia interna, agli effetti della validità delle formule ([20]), si possono conglobare tutte quelle forme di energia — qualunque esse siano — per le quali il fattore di tensione — nelle condizioni imposte al sistema — si mantiene sempre costante.

Le stesse formule si possono scrivere:

$$(dW_1)_{P_1} = -P_1\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2} dC_2 \; ; \; (dC_1)_{P_1} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_2} dC_2 \; ;$$

$$(dP_1)_{C_2} = -\left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{P_1} dP_2$$

$$(dW_1)_{P_2} = -P_1\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_1} dC_2 \; ; \; (dC_1)_{P_2} = -\left(\frac{dP_2}{dP_1}\right)_{C_1} dC_2 \; ;$$

$$(dP_1)_{C_1} = -\left(\frac{dC_2}{dC_1}\right)_{P_2} dP_2$$

E quando i fattori di tensione siano in corrispondenza biunivoca tra loro, integrando:

$$(\Delta C_1)_{P_1,P_2} = -\frac{dP_2}{dP_1}\Delta C_2 \; ; \; (\Delta W_1)_{P_1,P_2} = -P_1\frac{dP_2}{dP_1}\Delta C_2$$

che rappresentano la estensione della formula di Clapeyron.

Quando l'« energia interna » — intesa nel senso che si è detto — si mantiene costante:

$$P_1 = P_2 \frac{dP_1}{dP_2} \qquad\qquad P_1 = kP_2$$

K essendo un fattore di proporzionalità.

Sempre sotto la stessa condizione — che siano in gioco soltanto energia interna e due altre forme di energia — ho ricavato poi un'altro teorema, che completa la simmetria, affermando l'eguaglianza dei due rapporti incrementali, formati con un fattore di capacità e un fattore di tensione di due forme diverse di energia (computati mantenendo costante l'altro fattore di tensione):

$$\left(\frac{dC_1}{dP_2}\right)_{P_1} = \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2}$$

la quale si può scrivere ancora:

$$(dW_1)_{P_1} = P_1 \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} dP_2 \,;\; (dC_1)_{P_1} = \left(\frac{dC_2}{dP_1}\right)_{P_2} dP_2 \,;\; (dP_1)_{P_2} = \left(\frac{dP_2}{dC_1}\right)_{P_1} dC_2$$

Dalle formule date si ottengono numerosissime relazioni di grande importanza, per semplice sostituzione di simboli, ciò che mette in evidenza le profonde analogie esistenti tra i vari rami della fisica energetica.

Ho poi generalizzato i risultati ottenuti ai casi in cui vi sia un numero qualunque di energie in gioco, giungendo alla formula:

$$(dC_n)_{P_m} = -\sum_{i \neq n} \left(\frac{dP_i}{dP_n}\right)_{C_1, C_2 \ldots C_{m-1}, C_{m+1}, \ldots} (dC_i)_{P_m}$$

che ho scritto convenzionalmente sotto la forma concisa:

$$\sum (dC_i)_{P_m} (dP_i)_{\sum\limits_{j \neq m} C_j} = 0$$

la quale — nel caso in cui la costanza di un fattore di tensione comporti la costanza di tutti i rimanenti — si trasforma, per integrazione,

nell'equazione dell'isoequilibrio, di cui sono già note l'importanza e la generalità:

$$\sum (\Delta C_i)_P \, dP_i = 0$$

Infine per calcolare la quantità di energia, trasformata a tensione costante, in funzione degli incrementi contemporaneamente subìti dai fattori di tensione delle altre forme di energia, ho dato la:

$$(dW_n)_{P_n} = \sum_{i \neq n} P_n \left(\frac{dC_i}{dP_n}\right)_{P_1, P_2 .. P_{n-1}, \; P_{n+1}, \dots} dP_i$$

ed ho definito i termini (finiti), per cui basta moltiplicare gli incrementi infinitesimi dei vari fattori di tensione o dei vari fattori di capacità, onde calcolare la quantità di energia di data forma, contemporaneamente trasformatasi, come i « fattori energetici » di questa forma di energia rispetto ai fattori di tensione o di capacità predetti.

Essi si presentano sotto una forma estremamente simmetrica, come prodotti del rapporto incrementale del fattore di capacità o di tensione, corrispondente al termine infinitesimo cui competono, e del fattore di tensione della forma di energia cui appartengono, per il valore di quest'ultimo fattore.

Dalla coesistenza poi delle relazioni precedenti, ho dedotto ancora la formula che esprime la quantità di energia che si trasforma mantenendo costante il fattore di tensione dell'altra forma di energia, in funzione delle variazioni subìte dal proprio fattore di tensione, e il vincolo che collega le variazioni subìte dai due fattori di tensione e di capacità nelle stesse condizioni.

Onde mettere in evidenza la simmetria, la facilità e i vantaggi dei risultati ottenuti, mi sembra opportuno condensarli nello specchietto ([78]) seguente che ne costituisce una ricapitolazione completa e concisa: (le formule fondamentali sono scritte in **grassetto**).

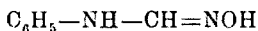
Torino. — Laboratorio di Elettrochimica e Fisico-Chimica della R. Scuola di Ingegneria. 1926.

([78]) *P. W. Bridgman* ha dato alcune tabelle (Phys. Rev. 1914; Cambr. Harv. Un. Press. 1925; trad. in francese da M. Françon, Lyon 1927), mediante le quali è possibile ricavare con *operazioni puramente algebriche* qualunque relazione interessante le principali *funzioni « termodinamiche »*. In base alle considerazioni da me svolte [cfr. nota (1)] sarebbe ora possibile *estendere* tali tabelle, rendendole *simmetriche rispetto a tutte le forme di energia*.

PASSERINI Mario. — Sopra gli isonitrili. - XVI. Reazione con cloridrato di idrossilamina.

Gli isonitrili aromatici reagiscono prontamente con cloridrato di idrossilamina, però il resultato della reazione è diverso se si opera in soluzione di alcool oppure di acetone.

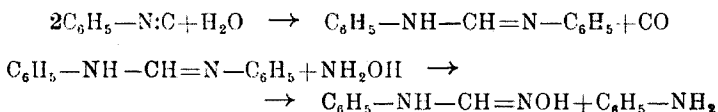
In soluzione alcoolica da fenilisonitrile e cloridrlato di idrossilamina si ottiene fenilisuretina:

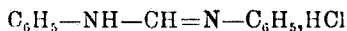
$$C_6H_5{-}NH{-}CH{=}NOH$$

La formazione di questo prodotto deve interpretarsi nel modo seguente: in un primo tempo della reazione il cloridrato di idrossilamina, essendo fortemente acido, reagisce sopra l'isonitrile al modo stesso che l'acido cloridrico, il quale, come altra volta descrissi ([1]), in presenza di piccole quantità di acqua trasforma il fenilisonitrile in cloridrato di difenilformamidina.

In un secondo tempo l'idrossilamina agisce sulla formamidina trasformandola in fenilisuretina ([2]).

La reazione viene quindi espressa dal seguente schema:

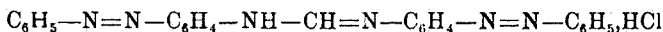
$$2C_6H_5{-}N{:}C + H_2O \rightarrow C_6H_5{-}NH{-}CH{=}N{-}C_6H_5 + CO$$

$$C_6H_5{-}NH{-}CH{=}N{-}C_6H_5 + NH_2OH \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5{-}NH{-}CH{=}NOH + C_6H_5{-}NH_2$$

In soluzione acetonica invece il fenilisonitrile reagisce con cloridrato di idrossilamina producendo cloridrato di difenilformamidina:

$$C_6H_5{-}NH{-}CH{=}N{-}C_6H_5,HCl$$

La reazione cioè si arresta in questo caso alla prima fase, poiche il forte eccesso di acetone presente vale a sottrarre alla reazione l'idrossilamina e impedisce così che si verifichi la seconda parte della reazione.

([1]) Questa Gazzetta, 52, 2, 250. ([2]) Ann., 280, 318.

Anche il p-isonitril azobenzolo reagisce facilmente con cloridrato di idrossilamina in soluzione acetonica. Dalla reazione si ottiene una massa di prodotto giallo che in gran parte è costituito da cloridrato di 4-4[1]-formamidina-azobenzolo:

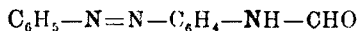
$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH{-}CH{=}N{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_5,HCl$$

Accanto a questa sostanza se ne forma anche un'altra; difatti dalla massa del prodotto per trattamento con alcali si può estrarre una certa quantità di un composto a carattere acido al quale spetta la costituzione di p-cian-amido-azobenzolo:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH{-}C \vdots N$$

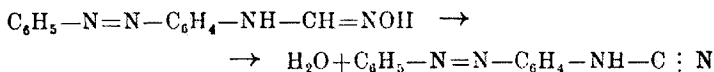
La formula suddetta fu stabilita oltre che pei dati analitici, trasformando per idratazione la sostanza in p-carbamidoazobenzolo già conosciuto:

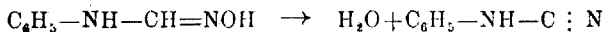
$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH{-}CO{-}NH_2$$

Nelle acque madri della preparazione si trova inoltre una piccola quantità di formil-p-amino-azobenzolo:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH{-}CHO$$

Non credo che il p-cian-amido-azobenzolo si formi direttamente, ma ritengo piuttosto che nella reazione, accanto al cloridrato di 4-4[1]-formamidin azobenzolo si formi un poco di azobenzol-p amido-ossamido-metano corrispondente alla fenilisuretina della reazione col fenilisonitrile e che da questo composto, nel trattamento con potassa alcoolica, prenda origine il p-cian-amido-azobenzolo per eliminazione di una molecola di acqua:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH{-}CH{=}NOH \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2O+C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH{-}C \vdots N$$

A conferma di questa mia asserzione sta il fatto che la fenilisuretina sottoposta a caldo all'azione della potassa alcoolica venne trasformata interamente in fenilcianamide:

$$C_6H_5{-}NH{-}CH{=}NOH \rightarrow H_2O+C_6H_5{-}NH{-}C \vdots N$$

Questa reazione è da porsi in relazione con la disidratazione delle ossime a mezzo del cianuro di potassio da me altra volla descritta ([3]) e nel caso presente costituisce un mezzo facile di passaggio da un gruppo -NH CH-NOH e un gruppo cianamidico -NH-C ⋮ N.

PARTE SPERIMENTALE.

Reazione fra fenilisonitrile e cloridato di idrossilamina in soluzione alcoolica.

Fenilisuretina.

A gr. 3 di di fenilisonitrile disciolti in cc. 20 di alcool vennero aggiunti a poco a poco, agitando e raffreddando con acqua gr. 2,5 di cloridrato di idrossilamina.

Dopo alcune ore il recipiente che conteneva le suddette sostanze venne lasciato aperto in modo che buona parte dell'alcool evaporasse a temporatura ordinaria. Dopo alcuni giorni venne aggiunta acqua e con precauzione tanta soda fino a rendere il liquido leggermente alcalino.

Precipitò in tal modo una sostanza cristallina incolora, che lavata con acqua ed asciugata pesava gr. 3,4.

La sostanza così ottenuta si discioglieva in acidi ed in alcali e cristallizzata da acqua si presentava in aghi lunghi e scagliette.

Ben purificata e seccata fondeva a 138° con decomposizione e sviluppo gassoso. All'analisi diede i seguenti risultati:

trov. %: C 61,78; H 6,20; N 20,82.

per $C_7H_8ON_2$ calc. : 61,76; 5,88; 20,59.

Con cloruro ferrico diede colorazione porporina intensa e con acido picrico un picrato giallo in aghetti.

La sostanza risultò identica per le proprietà ([4]) alla fenilisuretina preparata da difenilformamidina e cloridrato di idrossilamina.

Reazione fra fenilisonitrile e cloridrato di idrossilamina in soluzione acetonica.

Difenilformamidina.

A gr. 8 di fenilisonitrile disciolto in gr. 15 di acetone vennero aggiunti gr.. 6 di cloridrato di idrossilamina.

([3]) Questa Gazzetta, 56, 1, 122. ([4]) Cfr. Ann., 2, 280, 318.

Il miscuglio venne tenuto in luogo fresco e agitato di quando in quando. Il cloridrato di idrossilamina andò man mano disciogliendosi mentre precipitava una nuova sostanza cristallina.

Dopo due giorni venne raccolto e lavato con acetone il prodotto formatosi. Pesava circa gr. 8 era solubile in acqua e risultava costituito da un miscuglio di cloridrato di anilina e cloridrato di difenilformamidina.

Dalla soluzione acquosa per trattamento con carbonato sodico precipitò una sostanza cristallina e insieme delle gocciolette di anilina.

Il precipitato cristallino raccolto su filtro, ben lavato e spremuto fu cristallizzato da acqua. Scagliette incolore p. f. 133-134°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

trov. %: C 79,31 ; H 6,24 ; N 14,41.

per $C_{13}H_{12}N_2$ calc. : 79,59 ; 6,12 ; 14,28.

Per tutti i suoi caratteri questa sostanza risultò identica alla difenilformamidina già da tempo conosciuta.

Reazione fra p-isonitril-azobenzolo e cloridrato di idrossilamina in soluzione acetonica.

p.Carbamido-azobenzolo.

Gr. 8 di p-isonitril-azobenzolo disciolti a freddo nella quantità sufficiente di acetone vennero addizionati di gr. 2,9 di cloridrato di idrossilamina. Agitando di frequente, il cloridrato di idrossilamina andò disciogliendosi e al tempo stesso si separò dal liquido un abbondante precipitato giallo microcristallino.

Raccolto dopo due ore il precipitato pesava gr. 6,5.

Questa sostanza risultò costituita in buona parte da cloridrato di 4-4'-formamidin-azobenzolo poichè sospesa in acqua ammoniacale e bollita per 15-20 minuti si trasformò per la massima parte in 4-4'-formamidin azobenzolo; sostanza gialla che cristallizzata da benzolo si presentava in aghetti appiattiti p. f. 196-197°.

Alla determinazione di azoto diede il seguente risultato:

trov. %: N 20,98.

per $C_{25}H_{20}N_6$ calc. : 20,79.

Gr. 5 del prodotto della reazione che come ho detto è formato in gran parte da cloridrato di 4-4' formamidin-azobenzolo vennero fatti bollire con gr. 2 di idrato potassio in 70 cc. di alcool.

Il liquido si colorò fin da principio in rosso intenso e dopo 25 minuti di ebollizione a ricadere fu distillato l'alcool e aggiunta acqua. Precipitò in tal modo una buona quantità di una sostanza p. f. 124-125° riconosciuta per p-amino-azobenzolo.

Dalle acque alcaline dopo separato l'amino-azobenzolo, per aggiunta di acido solforico precipitò gr. 0,8 di un composto giallo solubile in alcali e riprecipitabile con acidi. Cristallizzato da benzolo si presentava in scagliette gialle aranciate lucenti p. f. 163°.

Ben purificato e disseccato fu analizzato:

trov. %: C 70,02; H 4,74; N 25,35.

per $C_{13}H_{10}N_4$ calc. : 70,27; 4,50; 25,22.

A questa sostanza spetta la formula di p-cianamido-azobenzolo [5] poichè sospesa in eccesso di acido cloridrico concentrato diluito con egual volume di acqua e scaldata a b. m. per varie ore si trasformò in un composto cristallino giallo non più solubile in soda, p. f. 231° che risultò essere p-carbamido-azobenzolo [6].

Le acque madri acetoniche della reazione fra fenilisonitrile e cloridrato di idrossilamina per aggiunta di acqua depositarono gr. 2 di una sostanza p. f. 162° identificata per formil-p-amino-azobenzolo.

Azione della potassa alcoolica sopra la fenilisuretina.

Gr. 0,5 di fenilisuretina disciolti cc. 5 di alcool vennero bolliti a ricadere con gr. 0,5 di potassa caustica per 25 minuti. Indi fu distillato l'alccol, aggiunta acqua e la soluzione così ottenuta fu acidificata con acido acetico.

Precipitò una sostanza cristallina p. f. 47° che per le sue proprietà corrispondeva esattamente alla fenilciamide idrata con una mezza molecola di acqua.

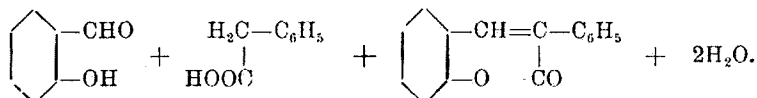
Tenuta lungamente in essicatore divenne fluida perdendo acqua e scaldata per due 2 ore in stufa a 100° si polimerizzò trasformandosi in eso-trifenil-isomelamina p. f. 185°.

Firenze. — Laoratoriorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Gennaio 1927.

[5] Cfr., *Pierron*, Compt. rend., 143, 340, 40. [6] Cfr., *Pierron*, Compt. rend., 143, 340, 40.

BARGELLINI G. — α-Fenil-cumarine.

Riscaldando un miscuglio di aldeide salicilica e fenilacetato sodico con anidride acetica, Oglialoro [1] ottenne nel 1879 il primo e più semplice rappresentante della serie, la α fenil-cumarina:

$$C_6H_4\begin{cases}-CHO\\-OH\end{cases} + \begin{array}{l}H_2C-C_6H_5\\ \quad| \\ HOOC\end{array} = C_6H_4\begin{cases}-CH=C-C_6H_5\\ \qquad\quad | \\ -O \quad\; CO\end{cases} + 2H_2O.$$

Però Oglialoro ed i suoi allievi proseguirono in altra direzione queste ricerche: essi studiarono cioè gli acidi fenil-cinnamici e gli stilbeni che si formano quando si fanno reagire diverse aldeidi con acido fenil-acetico, ma siccome non impiegarono alcuna altra aldeide o-ossi-sostituita, non ebbero occasione di preparare altre α-fenil-cumarine.

Anche altri chimici prepararono con questo metodo altri acidi fenil-cinnamici e per eliminazione di CO_2 da questi, i corrispondenti stilbeni, ma nessuna α fenil-cumarina fu preparata per questa via.

Essendo io da qualche tempo occupato con lo studio delle cumarine α- e β- sostituite, volli riprendere in esame la reazione di Oglialoro per preparare per mezzo di essa qualche derivato ossidrilico della α-fenil-cumarina, ciò che potei realizzare condensando con l'acido fenil-acetico altre aldeidi o-ossi-sostituite aromatiche del tipo dell'aldeide salicilica, quali l'aldeide 2-4-diossi-benzoica, la 2-4-6-triossi-benzoica e la 2-3-4-triossi benzoica

I composti che descrivo in questa Nota sono stati ottenuti tutti riscaldando a bagno di sabbia a ricadere per circa 30 ore quantità equimolecolari delle ossialdeidi e di fenilacetato sodico secco, insieme con circa 10 parti in peso di anidride acetica.

Gettando in acqua, si deposita il prodotto grezzo della reazione che è l'acetilderivato della ossi-fenil-cumarina. Saponificando questo, si ha la ossi-fenil cumarina, dalla quale si può ottenere con solfato dimetilico nella maniera solita l'etere metilico corrispondente.

Per condensazione degli eteri o dei nitrili di alcuni acidi aldeidici o chetonici con diversi fenoli, Jacobson e Ghosh [2] avevano preparati

[1] **Questa Gazzetta, 9,** 428 (1879). [2] J. Chem. Soc., **107**, 424, 959, 1051 (1915); **109**, 105 (1916).

numerosi composti ai quali avevano assegnata la formula di benzo-γ-pironi. Recentemente Baker e Robinson ([3]) avendo preparati con un'altra maniera di sintesi molti benzo-γ-pironi, che hanno veramente la formula che Jacobson e Ghosh avevano attribuita ai loro composti, mostrarono che essi non sono benzo-γ-pironi. Contemporaneamente condensando l'acido fenilacetico con diversi o-ossi-chetoni aromatici (e cioè con una maniera di sintesi la cui interpretazione non è dubbia), io preparai e descrissi una serie di alchil- e aril-cumarine ([4]) e mostrai in una nota riassuntiva ([5]) sull'argomento che esse presentano tutti i caratteri delle sostanze che Jacobson e Ghosh avevano preparate e che Baker e Robinson avevano mostrato che non sono benzo-γ-pironi.

Delle fenil-cumarine descritte in questa nota ce n'è appunto un'altra, la 3-4-diossi-α-fenil-cumarina che appare identica alla sostanza che Ghosh aveva ottenuto condensando il fenil-formil-acetonitrile con pirogallolo in presenza di cloruro di fosforile. La mia 3-4-diossi-α-fenil-cumarina fonde a 213-215° e il suo acetil-derivato fonde a 180°. Il preteso 7-8-diossi-3-fenil-benzo-γ-pirone di Ghosh fonde a 215° e il suo acetil derivato a 184°.

Si ha così una nuova prova che i composti di Jacobson e Ghosh non sono benzo-γ-pironi ma sono invece benzo-α-pironi (fenil cumarine).

Soltanto due eccezioni ho potuto riscontrare. La 4-ossi-α-fenil-cumarina che descrivo in questa nota fonde a 206-208° (il suo acetil-derivato fonde a 182-184° e il suo etere metilico a 118°). Ad essa, per analogia con gli altri composti, dovrebbe essere identico il composto che Jacobson e Ghosh avevano ottenuto per condensazione dell'etere fenil-formil-acetico con resorcina in presenza di $ZnCl_2$ e che poi Ghosh preparò di nuovo da formil-fenil-acetonitrile e resorcina in presenza di cloruro di fosforile. Questo composto a cui Jacobson e Ghosh attribuirono la formula di 7-ossi-3-fenil-benzo-γ-pirone fonde a 131°. E' esso veramente un 3-fenil-benzo-γ-pirone? Non si può rispondere per ora a questa domanda perchè Baker e Robinson hanno preparato e descritto soltanto l'etere metilico di questa sostanza e l'hanno trovato fusibile a 155°.

L'altra eccezione fu già riferita nella mia nota precedente ed è quella della 3-4-diossi-α-β-difenil-cumarina che io preparai dal 2-3-4-triossi-benzofenone e fenilacetato sodico e trovai fusibile a 271° (l'acetil-derivato fonde a 255°).

Ad essa dovrebbe essere identico il composto che Ghosh ottenne dal benzoil-fenil-acetonitrile e pirogallolo in presenza di cloruro di fo-

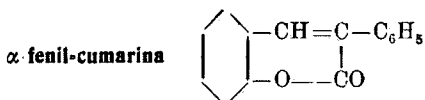
([3]) J. Chem. Soc., **127**, 1981 e 2349 (1926). ([4]) Rend. Acc. Lincei (6), **2** (2) 178 e 261 (1925). ([5]) Questa Gazzetta. **55**, 945 (1925).

storile. Questo composto che Ghosh descrisse col nome di 7-8-diossi-2-3-difenil-benzo-γ pirone, fonde però a 185° ed è evidentemente diverso dalla mia cumarina. Eppure esso non è identico neppure al vero 7-8-diossi-2 3-difenil benzo-γ-pirone, perchè questo composto, preparato da Baker con un altro metodo di sintesi tale da non lasciar dubbio sulla sua costituzione, fonde invece a 297° (l'acetil-derivato fonde a 177-178°).

La costituzione del composto di Ghosh fusibile a 185° resta quindi un problema da risolvere.

PARTE SPERIMENTALE.

α-fenil-cumarina

—CH=C—C_6H_5
—O——CO

Si può preparare mantenendo per circa 30 ore in un palloncino riscaldato a bagno di sabbia e munito di refrigerante a ricadere, una miscela di gr. 13 di aldeide salicilica, gr. 15 di fenilacetato sodico e cc. 80 di anidride acetica. Gettando in acqua, si deposità il prodotto della reazione che si purifica cristallizzandolo dall'alcool bollente.

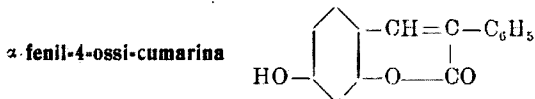
Aghetti bianchi fusibili a 139-140° come indicò Oglialoro (loc. cit.):

trov. %: C 80,79 ; H 4,69.
per $C_{15}H_{10}O_2$ calc. : 81,08 ; 4,50.

Si scioglie facilmente nell'alcool caldo, nell'acido acetico e nell'etere e anche nel benzolo: è insolubile nell'acqua.

Ho provato di eseguire la reazione impiegando fenilacetato di piombo invece di fenilacetato sodico ed ho avuto lo stesso prodotto.

α-fenil-4-ossi-cumarina

—CH=C—C_6H_5
HO— —O——CO

Acetilderivato. — Si forma riscaldando per circa 30 ore l'aldeide 2 4-diossi benzoica con fenilacetato sodico e anidride acetica. Si cristallizza dall'alcool bollente. Squamette bianche splendenti fusibili a 182-184°:

trov. %: C 72,51 ; H 4,32.
per $C_{17}H_{12}O_4$ calc. : 72,85 ; 4,28.

E' insolubile nell'acqua, si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico, poco nel benzolo.

Ossicumarina — Si ottiene saponificando l'acetilderivato con acido solforico concentrato a freddo e versando poi in acqua la soluzione. Si purifica cristallizzandolo dall'alcool diluito bollente. Squamette bianche fusibili a 206-208°:

trov. %: C 75,31 ; H 4,28.
per $C_{15}H_{10}O_3$ calc. : 75,63; 4,20.

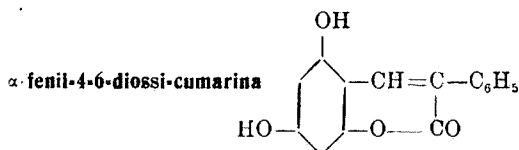
Si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico, poco nel benzolo, è insolubile nell'acqua. La soluzione solforica è gialla con fluorescenza verde. Anche le soluzioni alcooliche e idroalcooliche sono fluorescenti.

Etere metilico. — Si prepara sciogliendo la ossi-cumarina nell'alcool metilico ed eterificandola con solfato dimetilico e idrato sodico. Il prodotto grezzo della reazione bisogna purificarlo trattandolo con soluzione di bicarbonato sodico che scioglie una piccola quantità di un prodotto secondario della reazione che è probabilmente l'etere dimetilico dell'acido cinnamico corrispondente. La parte insolubile nel bicarbonato sodico si cristallizza dall'alcool diluito. Fonde a 118-120°:

trov. %: C 75,88 ; H 4,80.
per $C_{16}H_{12}O_3$ calc. : 76,18 ; 4,76.

E' insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'acido acetico. La soluzione in acido solforico ed anche le soluzioni alcooliche sono fluorescenti.

α-fenil-4-6-diossi-cumarina

```
         OH
         |
        / \—CH=C—C6H5
       |   |     |
   HO—  \ /—O——CO
```

Biacetilderivato. — Si forma riscaldando l'aldeide 2-4-6-triossi-benzoica con fenilacetato sodico e anidride acetica. Si purifica cristallizzandolo dall'alcool bollente. Aghetti bianchi fusibili a 155 156°:

trov. %: C 67,44 ; H 4,17.
per $C_{19}H_{14}O_6$ calc. : 67,45 ; 4,14.

Si scioglie nell'alcool e nell'acido acetico, poco nel benzolo. E' insolubile nell'acqua. La soluzione solforica è fluorescente.

Diossi-cumarina. — Si ottiene pes saponificazione del biacetilderivato, sciogliendolo in acido solforico concentrato a freddo e versando poi in acqua la soluzione. Si purifica cristallizzandolo dall'alcool diluito. Fonde a 258-260°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata:

trov. %: C 66,21 ; H 4,51.
per $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$ calc. : 66,17 ; 4,41.

E' insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcool e nell'acido acetico, poco nel benzolo. La soluzione solforica è fluorescente.

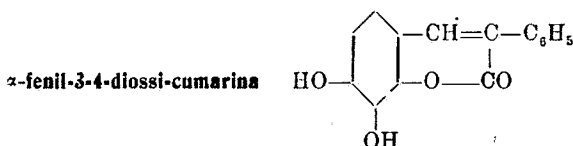
Etere dimetilico. — Si ottiene trattando la diossi-cumarina sciolta nell'alcool metilico con solfato dimetilico e idrato sodico. Il prodotto grezzo della reazione si purifica lavandolo con soluzione di bicarbonato di sodio e cristallizzandolo poi dall'alcool bollente, in cui non è molto solubile. Aghetti bianchi fusibili a 180°.

trov. °/₀: C 71,80; H 5,17.

per $C_{17}H_{14}O_4$ calc. : 72,33; 4,96.

Si scioglie poco nell'alcool bollente e anche meno nel benzolo, di più nell'acido acetico. E' insolubile nell'acqua. Le soluzione in acido solforico concentrato e le soluzioni alcooliche sono fluorescenti.

α-fenil-3-4-diossi-cumarina

```
        /\ —CH=C—C6H5
       |  |      |
HO—    |  |—O——CO
        \/
        |
        OH
```

Diacetilderivato. — Si forma riscaldando l'aldeide 2-3-4-triossi-benzoica con fenilacetato sodico e anidride acetica. Si cristallizza dall'alcool bollente. Aghetti bianchi leggermente giallognoli fusibili a 180°. La sostanza fu seccata a 110° fino a peso costante e analizzata:

trov. °/₀: C 67,24; H 4,44.

per $C_{19}H_{14}O_6$ calc. : 67,45; 4,14.

E' insolubile nell'acqua, si scioglie facilmente nell'alcool e nell'acido acetico, poco nel benzolo. La soluzione solforica è gialla con debole fluorescenza verde.

Diossi-cumarina. — Si ottiene saponificando il diacetilderivato con ammoniaca alcoolica o meglio con acido solforico concentrato a freddo. Si purifica cristallizzandola dall'alcool diluito. Aghetti bianchi un po' giallognoli fusibili a 213-215°.

La sostanza fu seccata a 110° fino a peso costante e analizzata:

trov. °/₀: C 70,52; H 4,20.

per $C_{15}H_{10}O_4$ calc. : 70,86; 3,93.

E' insolubile nell'acqua: si scioglie in alcool e in acido acetico. La soluzione solforica è gialla con debole fluorescenza verde.

L'etere dimetilico preparato per mezzo del diazometano in soluzione eterea, cristallizza dall'alcool e fonde a 142-144°.

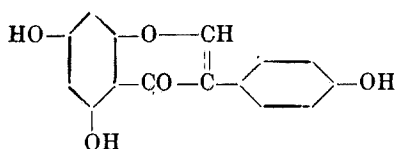
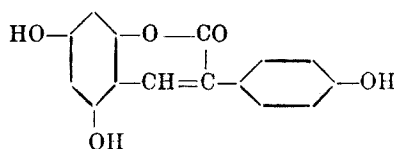
Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

BARGELLINI G. e MONTI Lydia. — Preparazione della 4-6-diossi-α-(p.ossi.fenil) cumarina.

In una nota precedente di uno di noi ([1]) fu avanzata l'ipotesi che la prunetina, che Finnemore ([2]) aveva ricavata da certi Prunus, non fosse l'etere metilico di un isoflavone (prunetolo della formula I) come aveva proposto Finnemore, ma che appartenesse invece alla classe delle α-fenil cumarine e fosse precisamente un etere metilico della 4-6-diossi-α-(p.ossi fenil) cumarina, della formula II :

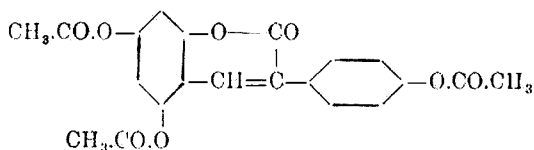
HO—C₆H₂(OH)—O—CH=C(—C₆H₄—OH)—CO— (anello)

I

HO—C₆H₂(OH)—O—CO—C(—C₆H₄—OH)=CH— (anello)

II

A questa ipotesi fu indotto dal fatto che mai erano stati ritrovati finora degli isoflavoni in natura, mentre sono molto diffuse invece le cumarine e dal fatto che la prunetina per fusione con KOH si scinde dando origine ad un fenolo (floroglucina) e ad un acido fenilacetico (ac. p.ossi-fenilacetico) come nelle stesse condizioni si possono scindere le α-fenil-cumarine.

Per sottoporre questa ipotesi ad una verifica sperimentale, cercammo di preparare per sintesi la fenil cumarina della formula II per vedere se fosse o no identica al prunetolo di Finnemore. Riscaldando l'aldeide floroglucinica con acido p.ossi-fenilacetico in presenza di anidride acetica ottenemmo un acetilderivato al quale, per il suo modo di formazione, devesi attribuire la formula III :

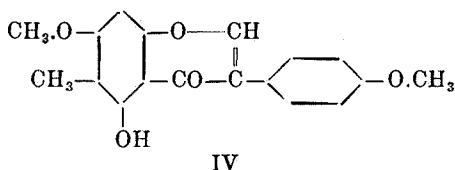
$CH_3.CO.O$—C₆H₂($O.CO.CH_3$)—O—CO—C(—C₆H₄—$O.CO.CH_3$)=CH— (anello)

III

([1]) *Bargellini*, questa Gazzetta, 55, 945 (1925). ([2]) Pharm. J., 31, 604 (1910).

ed osservammo che questo composto è poco solubile nell'alcool a cui inparte fluorescenza bleu e si fonde a 206° cioè molto vicino alla temperatura di fusione del triacetil-prunetolo di Finnemore e della triacetilgenisteina di Perkin. Fu allora che uno di noi, avendo avuto occasione di pubblicare una nota sulle cumarine, avanzò l'ipotesi sopra citata. Abbiamo intanto continuato questo lavoro preparando una quantità maggiore dei prodotti di partenza; dopo aver preparato di nuovo il triacetilderivato, ottenemmo da questo il composto triossidrilico che abbiamo infine trasformato nel corrispondente etere trimetilico. Abbiamo constatato che questi composti sono affatto differenti dal prunetolo e dalla genisteina e dai composti metilati che da queste due sostanze si possono ottenere.

Intanto Baker e Robinson [3] hanno recentemente pubblicato una nota in cui descrivono la preparazione sintetica di un isoflavone della formula IV fusibile a 200-201°.

```
CH3.O—/\—O——CH
      |  |     ||
 CH3— \/—CO—C—<=====>—O.CH3
      |
      OH
```

IV

che è identico all'etere dimetilico del metilprunetolo e della metilgenisteina che si possono avere direttamente dal prunetolo di Finnemore o dalla genisteina di Perkin.

Onde a noi non resta altro che descrivere semplicemente in questa nota le proprietà dei composti che abbiamo ottenuti, confermando così indirettamente l'esattezza delle vedute dei colleghi inglesi.

PARTE SPERIMENTALE.

Gr. 10 di sale di sodio dell'ac. p.ossi-fenilacetico e gr. 8,8 di aldeide 2-4-6-triossi-benzoica vengono riscaldati insieme con 80 cc. di anidride acetica in un palloncino con refrigerante a ricadere scaldato su bagno di sabbia: dopo circa 30 ore si getta in acqua. Il prodotto della reazione si separa come una sostanza granulosa rossastra. Cristallizzandolo più volte dall'alcool bollente si ottiene puro in aghetti bianchi fusibili a 206°.

[3] J. Chem. Soc., 1926, 2713.

La sostanza seccata a 100° fu analizzata:

trov. %: C 63,29; H 4,32.

per $C_{21}H_{16}O_8$ calc. : 63,63; 4,04.

Questa sostanza la cui costituzione deve corrispondere alla formula III è poco solubile nell'alcool anche bollente; si scioglie poco anche nell'ac. acetico e nel benzolo. La soluzione alcoolica è fluorescente. Si scioglie in acido solforico concentrato a freddo: la soluzione è colorata in giallo ed è fluorescente. Gettando in ghiaccio la soluzione ottenuta si deposita la 4-6-diossi-α-(p.ossi-fenil) cumarina (formula II) che ha preso origine per saponificazione dei gruppi acetilici.

Questa ossi-cumarina che si precipita come una polvere amorfa giallastra si purifica aggiungendo poco a poco acqua alla sua soluzione alcoolica calda e raccogliendo il prodotto che si separa per raffreddamento. E' una polvere di colore giallastro chiaro, la cui soluzione alcoolica è fluorescente.

Perde di peso a 100°; sembra che contenga acqua di cristallizzazione. La sostanza fu seccata nel vuoto in bagno di xilolo bollente fino a peso costante: dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: C 66,19; H 3,91.

per $C_{15}H_{10}O_5$ calc. : 66,66; 3,70.

La sostanza a circa 280° comincia a diventare bruna e a temperatura superiore si decompone poco a poco senza mostrare un netto punto di fusione. Si scioglie negli alcali con colorazione gialla. La soluzione alcoolica per aggiunta di cloruro ferrico non dà che una colorazione giallo-rossastra.

Di questa triossi-cumarina fu preparato l'*etere trimetilico* corrispondente sciogliendola in alcool metilico, mescolando prima poco più della quantità calcolata di solfato dimetilico ed aggiungendo poi poco a poco una soluzione di idrato potassico.

Si fa poi distillare l'alcool metilico, il residuo si riprende con acqua e, dopo essersi assicurati della alcalinità del liquido, si estrae con etere. Distillato l'etere, il residuo si fa cristallizzare dall'alcool. Si ha il prodotto in aghetti bianchi fusibili a 163-165°.

All'analisi dette i seguenti risultati:

trov. %: C 62,18, 62,01; H 5,92, 5,96.

per $C_{18}H_{16}O_5 + 2H_2O$ calc. : 62,06 ; 5,74.

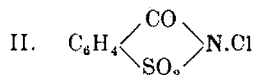
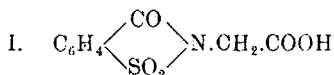
Si scioglie abbastanza facilmente a caldo nell'alcool e nell'acido acetico dando soluzioni fluorescenti. La soluzione acetica non dà colorazione per aggiunta di poco acido nitrico. La metil-prunetina, come è noto, in queste condizioni dà colorazione verde.

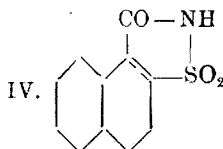
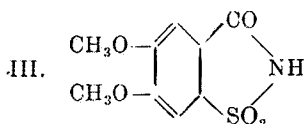
Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

ODDO Bernardo e MINGOIA Quintino. — Variazioni nel potere dolcificante della saccarina e su alcuni suoi derivati.

I dolcificanti sintetici hanno avuto, come è noto, durante la guerra, data la deficienza di zucchero un impiego e conseguentemente una preparazione di gran lunga maggiore di quella avuta precedentemente, in tempi in cui erano severamente limitati a casi particolari. In diretta relazione con questo fatto fu il bisogno di meglio conoscere tali sostanze e specialmente di potere stabilire da che cosa dipenda il loro sapore dolce e fu sopratutto la saccarina che formò materiale di osservazione e di ricerche essendo già entrata nella pratica.

Non si tardò però a constatare che lievi trasformazioni molecolari modificano o fanno scomparire il sapore dolce intenso di questo corpo. Così, per esempio, è amara la tiosaccarina $C_6H_4\langle{}^{CS}_{SO_2}\rangle NH$ (1), amaro, un po' acido, l'acido N.saccarinacetico (I) ed insipida la N.clorosaccarina (II):

$$\text{I.}\quad C_6H_4\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle N.CH_2.COOH \qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_4\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle N.Cl$$

Ha sapore debolmente acido ed amaro la solfimmide dell'acido veratrico (III); sapore amaro la solfimmide dell'acido α-naftolico (IV):

III. [formula di struttura: $(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH$] IV. [formula di struttura: naftalina con CO—NH / SO₂]

e dei suoi due isomeri con l'aggruppamento $—CO.NH.SO_2—$ legato in β-α ed in β-β, come pure variazioni presentano i prodotti risultanti da altre modificazioni del nucleo benzenico della saccarina, quali la p.metilsaccarina $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH$, l'o-clorosaccarina $Cl.C_6H_3\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH$, la

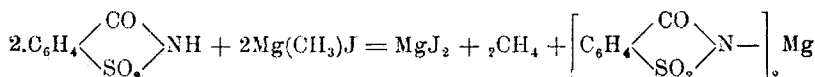
(1) Ottenuta da *Anna Mannessier* (Questa Gazzetta, **40**, I, 43 [1910]; ibidem., **45**, I, 540 [1915]), si mostra in proposito come uno dei più notevoli esempi.

p.nitrosaccarina. Di queste tre ultime la prima è meno dolce della saccarina, la seconda è debolmente dolce, ed amara è l'ultima; fatti questi che trovano corrispondenza in altri prodotti similari di un altro noto dolcificante, la p.etossifenilurea o dulcina ([2]).

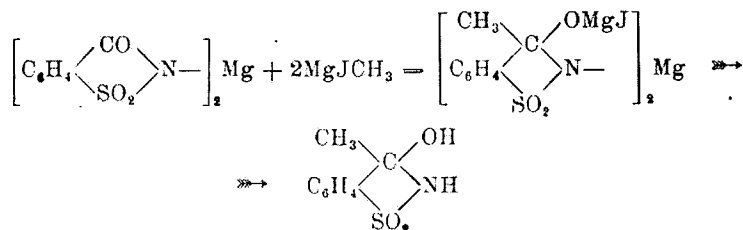
Nei riguardi tuttavia della saccarina non si può non constatare una certa uniformità nella natura delle modificazioni fatte subire ad essa e difatti interessano quasi sempre o l'azoto immidico (anche le N.alchilsaccarine non sono dolci) od il nucleo benzenico, ovvero ancora l'apertura dell'anello solfimmidico.

Ci è parso così che valesse conto di tentare la preparazione di derivati che impegnassero il gruppo carbonilico della saccarina (anche la selenoimmidebenzoica, impropriamente detta selenosaccarina è priva di sapore dolce), trasformandolo in alcoolico terziario e con un processo che offrisse ad un tempo la contemporanea introduzione sullo stesso atomo di carbonio di radicali diversi. Siamo riusciti a raggiungere queste condizioni facendo reagire la saccarina sui magnesilcomposti, dei quali come è noto, si conoscono oramai i più svariati tipi, da quelli comuni a radicali idrocarbonati $-CH_2MgX_1$; $=CHMgX_1$; $\equiv CMgX$, a quelli azotati, quale per es., $NH_2.MgX$, ovvero ossialchilati $-CH_2OMgX$ o solforati $SHMgX$, ed altri ancora.

Se si fa cadere della saccarina su dell'ioduro di magnesiometile, in rapporti equimolecolari, avviene che, per il suo carattere acido, si determina sviluppo di gas metano e formazione di saccarinato di magnesio:

$$2.C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH + 2Mg(CH_3)J = MgJ_2 + {}_2CH_4 + \left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle N-\right]_2 Mg$$

Se si cambia però il rapporto dei corpi reagenti mettendo per una di saccarina due di magnesilcomposto, allora entra in reazione anche il gruppo carbonilico e si ottiene un alcool terziario:

$$\left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle N-\right]_2 Mg + 2MgJCH_3 = \left[\begin{matrix}CH_3\diagdown\ \ \diagup OMgJ\\ C\\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\\ \end{matrix}\right\rangle N-\\ SO_2\end{matrix}\right]_2 Mg \twoheadrightarrow$$

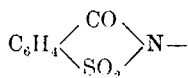
$$\twoheadrightarrow \begin{matrix}CH_3\diagdown\ \ \diagup OH\\ C\\ C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\\ \end{matrix}\right\rangle NH\\ SO_2\end{matrix}$$

([2]) Z. angew. Chem., 35, 133 (1922) e Pharm. Monatshefte, V, 216 (1924).

Siamo in tal modo riusciti già ad ottenere, oltre al derivato metilico, quello etilico, il propilico, il fenilico ed il benzilico.

Sono prodotti tutti cristallini, a punto di fusione ben netto, ma, contrariamente alle previsioni fatte, nessuno dei termini presenta più il sapore dolce della saccarina. Essi sono nettamente insapori ed a differenza della saccarina non sono solubili nè nell'acqua, nè negli alcali, ciò che permette di poterli liberare facilmente anche da tracce di saccarina, d'altra parte molto difficili a togliere per semplice cristallizzazione dai comuni solventi organici. Insolubili negli alcali, i nuovi prodotti, si sciolgono invece negli acidi minerali e specialmente con quelli a radicali alifatici si riesce a separare i rispettivi cloridrati, solo in piccola parte idrolizzati, quando si mettano ad evaporare le loro soluzioni in acido cloridrico concentrato.

In soluzione piridica forniscono dibenzoilderivati; e dànno pure biacetilderivati, non però con i comuni metodi di acetilizzazione, ma attraverso i loro magnesilcomposti ed il cloruro di acetile. Fatti poi bollire in soluzione idroalcoolica con pochi cc. di reattivo Deniges (soluzione solforica di solfato mercurico) si ottengono precipitati cristallini gialli o rossi, ed anche col derivato fenilico, reazione questa che è caratteristica, come è noto, per gli alcooli terziari [3].

Poco tempo addietro Magidson e Gorbatschow [4], avendo osservato che le soluzioni concentrate di saccarina sono poco dolci e posseggono un ulteriore gusto amaro, hanno ammesso che il gusto amaro debba riferirsi alla molecola non dissociata della saccarina e che soltanto l'anione:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown SO_2 \diagup \end{matrix}N-$$

è dolce. Un controllo sperimentale ha mostrato infatti che il potere dolcificante della saccarina è funzione della concentrazione, e d'altra parte le curve che esprimono, in funzione della concentrazione, l'intensità del sapore e la conducibilità molecolare, sono perfettamente parallele.

Ora l'insolubilità in acqua e negli alcali dei nuovi derivati della saccarina conferma, in certo modo, tale supposizione, ma noi, in successive esperienze, ci ripromettiamo stabilire quali variazioni apporteranno nel sapore dolce della saccarina l'introduzione di radicali di natura diversa da quelli alchilici od arilici e sopratutto, se sarà possi-

[3] **Compt. rend., 136**, 1043 e 1277 (1898). [4] **Ber., 56**, II, 1810 (1923).

bile, del gruppo NH_2, mediante la magnesilammina, essendo già noto che esso, anche se introdotto nel nucleo benzenico, non fa variare il sapore della saccarina: la p.amminosaccarina infatti è dolce.

PARTE SPERIMENTALE.

I. – **C.idrossi.metil-saccarina**

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(CH_3)(OH) \\ SO_2 \end{matrix}\right\rangle NH$$

Ad una soluzione eterea di ioduro di magnesio metile, ottenuto da gr. 1,2 di magnesio e gr. 7,1 di ioduro di metile, si aggiunsero gr. 4,5 di saccarina; data però la poca solubilità di tale sostanza nell'etere anidro, essa venne posta in un'allunga di vetro, comunicante in alto con un refrigerante ascendente e in basso col pallone di reazione. Con tale artificio, riscaldando a b. m., la saccarina viene disciolta a poco a poco dalla pioggia di etere, che dal refrigerante Schiff ricade su di essa e, man mano che viene a contatto col magnesilderivato, provoca vivo sviluppo di metano e la produzione di un prodotto denso, oleoso, colorato in verde sporco.

Dopo avere continuato il riscaldamento a b. m. per circa dodici ore, si lasciò raffreddare e si trattò prima con acqua ghiacciata, poi con acido solforico iluito, fino a rendere la reazione debolmente acida. Separato lo strato etereo dall'acquoso, si esaurì con altro etere e per ultimo, eliminato l'etere, si ebbe un deposito cristallino, quasi incoloro. Purificato dall'alcool etilico, si arriva ad ottenerlo ben cristallizzato ed a punto di fusione netto e costante; presenta però debole sapore dolce. Ma sono tracce di saccarina che gl'impartiscono tale sapore, tracce che ripetute cristallizzazioni dall'alcool etilico, ove peraltro la saccarina è pure solubile, non riescono ad eliminare e così piccole da non influenzare affatto il punto pi fusione, che è di **110-111°**.

Tenendo pertanto conto del fatto, come si è già accennato, che tali derivati della saccarina sono, a differenza di quest'ultima, insolubili negli idrati alcalini, dopo un accurato lavaggio del predetto composto, prima con soluzione diluita di idrato sodico e poi con acqua bollente, abbiamo ottenuto la C.idrossi-metil-saccarina assolutamente insapora.

trov. %: N 7,11.

per $C_8H_9O_3NS$ calc. : 7,03.

Il composto, insolubile negli alcali, è invece solubile nell'acido solforico concentrato, dando una soluzione incolora; si scioglie anche, ma più lentamente, negli acidi cloridrico e nitrico concentrati. Com'era prevedibile, non fornisce la nota reazione di condensazione con la resorcina, che è data invece dalla saccarina; analogamente si comportano gli altri carbinoli da noi preparati. Facendo bollire, come si è accennato, per qualche minuto la soluzione idro-alcoolica del composto con pochi centimetri cubici del reattivo Denigès, si ottiene un precipitato cristallino, di un bel color rosso mattone, ciò che conferma il carattere di alcool terziario posseduto dal prodotto.

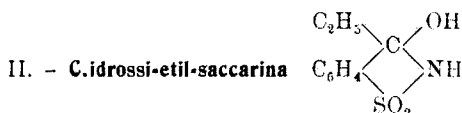
Benzoilderivato. — L'abbiamo preparato col metodo Schotten-Baumann, aggiungendo la quantità stabilita di cloruro di benzoile alla soluzione piridica del predetto carbinolo; dopo conveniente riposo, separammo il precipitato formatosi in seno al liquido e lo cristallizzammo dall'alcool etilico. Il prodotto puro fonde a 183-184°; corrisponde a un dibenzoilderivato, come risulta dalla seguente determinazione:

trov. %: ($C_6H_5.CO$—) 51,01.
per $C_{22}H_{17}O_5NS$ calc. : 51,09.

Preparazione del cloridrato. — A gr. 0,1016 di C.idrossi-metilsaccarina si aggiunse dell'acido cloridrico fumante fino a ottenere soluzione completa; il liquido limpido venne indi evaporato a b. m., in capsula tarata. Si ebbe così gr. 0,1034 di residuo il quale però, ripreso con acqua, si sciolse solo in parte; rimase una parte insolubile (gr. 0,0908), cristallina, quasi incolora, a p. f. 110-111°, costituita quindi dal prodotto di partenza. Titolando sulla parte solubile l'acidità con una soluzione di NaOH $^N/_{10}$, adoperando come indicatore il metilarancio occorsero per la neutralizzazione cc. 0,52 invece di cc. 0,54 calcolati.

trov. %: HCl 15,06.
per $C_8H_9O_3NS$ calc. : 15,47.

Analogamente a quanto avviene con la C.idrossi-metil-saccarina, gli altri carbinoli da noi ottenuti forniscono dei monocloridrati; se si cerca tuttavia di evaporarne a b. m. le soluzioni acquose, si hanno fenomeni d'idrolisi, più o meno profonda.

II. — **C.idrossi-etil-saccarina** $C_6H_4<\begin{matrix} C(C_2H_5)(OH) \\ SO_2 \end{matrix}>NH$

Operando come nel caso precedente, impiegammo gr. 1,2 di magnesio, gr. 5,5 di bromuro di etile e gr. 4,5 di saccarina; anche in

questa preparazione si riscaldò per dodici ore a b. m. Decomposto il prodotto di reazione con ghiaccio, per concentrazione dell'etere si ebbe un composto in piccoli aghi cristallini, insaporo, bianco, discretamente solubile in alcool etilico e metilico, a p. f. 119-120°, e corrispondente alla C.idrossi-etil saccarina.

trov. %: N 6,50.
per $C_9H_{11}O_3NS$ calc. : 6,57.

Anche questo carbinolo è insolubile negli alcali, ma è solubile negli acidi concentrati; meglio si scioglie nell'acido solforico, senza alcuna colorazione.

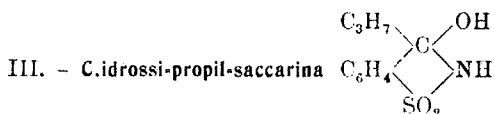
Messo a bollire con qualche centimetro cubo del reattivo Denigès, dà un precipitato in scagliette lucenti, color giallo vivo.

Acetilderivato. — Lo si ottiene per azione del cloruro di acetile sul magnesilcomposto del predetto carbinolo, poichè l'acetilizzazione diretta, per mezzo dell'anidride acetica, conduce alla formazione di prodotti resinosi, incristallizzabili.

A una soluzione eterea di magnesiletano, ottenuto da gr. 0,5 di magnesio e gr. 2,4 di bromuro di etile, si aggiungono gr. 2 di C.idrossi-etil-saccarina e si riscalda a b. m. finchè non si ha più sviluppo di gas; si versano indi nel pallone di reazione gr. 1,5 di cloruro di acetile, distillato al momento e diluito con etere anidro, e si riscalda a b. m. per quattordici ore. Dopo raffreddamento, si decompone con ghiaccio, si separa lo strato etereo dall'acquoso e si esaurisce questo con altro etere. Per concentrazione degli estratti eterei, si separano cristalli incolori, aghiformi, a p. f. 138°.

La determinazione del numero di acetile diede i seguenti valori, che corrispondono per un biacetilderivato:

trov. %: $(CH_3.CO-)$ 28,78.
per $C_{13}H_{15}O_5NS$ calc. : 28,95.

III. — **C.idrossi-propil-saccarina** $C_6H_4 < \underset{SO_2}{\overset{C(C_3H_7)(OH)}{}} > NH$

Su una soluzione di magnesilpropano, ottenuto da gr. 1,2 di magnesio e gr. 8,7 di ioduro di propile, si fanno agire gr. 4,5 di saccarina; si forma un intorbidamento bianco-giallastro, che si scioglie prima facilmente e poi con difficoltà sempre maggiore, sicchè dopo quindici ore di riscaldamento a b. m. si nota un liquido lattiginoso sovrastante e un magma biancastro, aderente al fondo del pallone. Dopo raffredda-

mento, eseguendo il solito trattamento, si pervenne ad una sostanza bianca, in prismi cristallini, facilmente solubile in alcool etilico e metilico, discretamente solubile in etere, poco in benzolo e pressochè insolubile in benzina e in etere di petrolio.

Per successive cristallizzazioni dall'alcool etilico, si ha la C.idrossipropil-saccarina pura, insapora, a p. f. 124°.

trov. %: N 5,92.
per $C_{10}H_{13}O_3NS$ calc. : 6,16.

Il prodotto è insolubile negli idrati alcalini e poco solubile negli acidi concentrati; col reattivo Denigès dà un precipitato in lunghi aghi incolori.

Benzoilderivato. — Lo si ottiene col comune metodo, sotto forma di polvere microcristallina, di color rosso-vivo, ed è un dibenzoilderivato:

trov. %: (C_6H_5.CO—) 47,60.
per $C_{24}H_{21}O_5NS$ calc : 47,80.

IV. - **C.idrossi-fenil-saccarina** C_6H_5—C(OH) ; C_6H_4 < C — NH — SO_2 >

È il prodotto che si ottiene facendo agire una molecola di saccarina su due molecole di magnesilbenzolo. Preparata la soluzione eterea del bromuro di magnesio fenile (da gr. 1,2 di magnesio e gr. 7,8 di bromobenzolo) vi si aggiungono gr. 4,5 di saccarina, servendosi dell'allunga. Si completa la reazione riscaldando per venti ore a b. m.; dopo raffreddamento, si decompone con acqua ghiacciata e si neutralizza il liquido con acido solforico diluito.

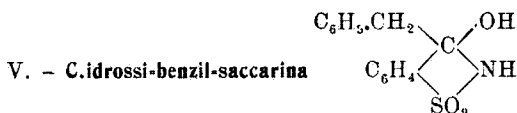
Si hanno così uno strato etereo, una parte acquosa che viene poi esaurita con altro etere, e un residuo insolubile. Questo è identico a quello che si separa per concentrazione della parte eterea e si presenta sotto forma di cristalli prismatici, incolori, insapori, molto solubili in alcool etilico, meno in etere, pochissimo in benzolo e in benzina, insolubili in acqua e negli idrati alcalini, a p. f. 185°.

trov. %: N 5,42.
per $C_{13}H_{11}O_3NS$ calc. : 5,36.

(°) **Alla preparazione di questo termine e dei successivi vi contribuì anche il Dottor *D. Curti*, già Assistente presso questo Istituto.**

Il prodotto, trattato in piccola quantità con acido solforico concentrato, vi si scioglie con intensa colorazione rossa, che vira al giallo per diluizione; si scioglie meno, senza colorazione alcuna, in acido cloridrico e in acido nitrico. Col reattivo Denigès dà un precipitato microcristallino giallo.

V. - **C.idrossi-benzil-saccarina**

$$C_6H_5.CH_2 \diagdown C \diagup OH \qquad C_6H_4 \langle \ \rangle NH \qquad SO_2$$

Gr. 4,5 di saccarina vennero trattati con una soluzione eterea di cloruro di magnesio benzile, preparato da gr. 1,2 di magnesio e gr. 6.3 di cloruro di benzile. Si riscaldò a b. m. per ventiquattro ore; decomposto indi il prodotto di reazione con ghiaccio, operando come nei casi precedenti, si ottenne un prodotto a p. f. 134°, e corrispondente alla C.idrossi-benzil-saccarina.

trov. %: N 5,22.

per $C_{14}H_{13}O_3NS$ calc. : 5,09.

La sostanza si presenta sotto forma di cristalli prismatici bianchi, facilmente solubili in alcool etilico e in etere, poco solubili in benzolo, meno ancora in benzina; affatto insolubile in acqua, è insolubile anche in soluzioni alcaline. Al pari degli altri termini da noi preparati, anche la C.idrossi-benzil-saccarina è insapora; messa a bollire per qualche minuto col reattivo Denigès, dà un precipitato cristallino, in aghi lucenti, incolori.

Pavia. — Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università. Gennaio 1927.

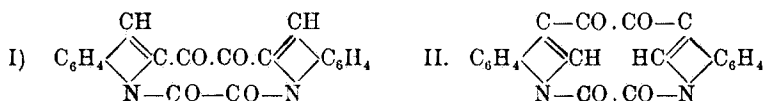
DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia„ - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

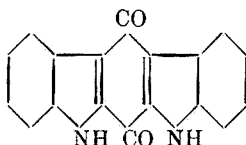
ODDO Bernardo e MINGOIA Quintino. — Sintesi per mezzo dei magnesilpirroli. - Serie II. Nota X.

Facendo reagire dei cloruri di acidi bibasici sul magnesilpirrolo e sui magnesilindoli, già da qualche tempo, sono stati ottenuti [1] svariati dichetoni simmetrici, pirrolici e indolici, nessuno dei quali era stato prima di allora preparato. Si è avuto così occasione di mettere in rilievo anche il fatto che il cloruro di ossalile, reagendo col magnesilindolo, oltre a fornire i possibili *indili* (diindoili), conduce anche alla formazione di due tra i tre *bis.indili* (bis.diindoili) che teoricamente si possono prevedere e cioè l'N-α.diindoile (I) e l'N-β.diindoile (II):

I) C_6H_4 (CH) C.CO.CO.C (CH) C_6H_4 ; N—CO—CO—N

II. C_6H_4 (C—CO.CO—C) CH HC C_6H_4 ; N—CO.CO—N

Ripetendo pertanto la stessa reazione col cloruro di carbonile riusciva ovvio pensare che si potesse pervenire, fra l'altro, ad anelli esagonali come il seguente, particolarmente interessante, essendo l'analogo dell'antrachinone:

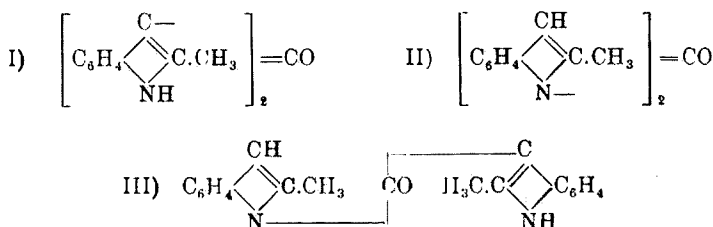
CO

NH CO NH

Ricerche eseguite a tale scopo, sia col magnesilindolo, sia col magnesilmetilchetolo, ci hanno mostrato invece che si formano esclusivamente composti monochetonici, e cioè diindolilchetoni, prodotti nuovi e di costituzione analoga a quella dell'α-dipirrilchetone, già ottenuto per azione del cloruro di carbonile sul magnesilpirrolo.

Relativamente ad essi, mettendo a reagire del fosgene col magnesilderivato dell'α-metilindolo, sono i tre seguenti prodotti che teoricamente si possono prevedere:

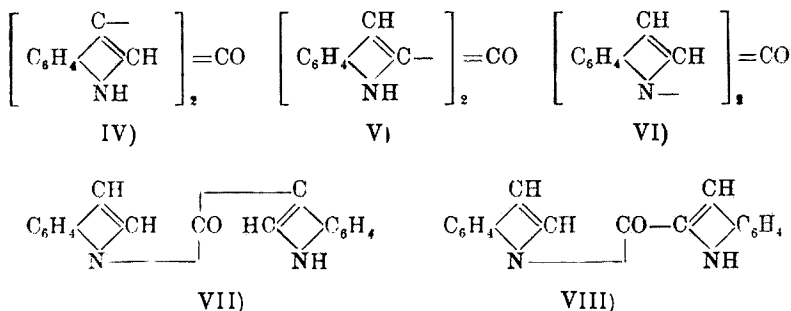
[1] *B. Oddo*, Questa Gazzetta, **41**, I, 248 (1911); **42**, I, 716 (1912); **51**, II, 337 (1921).

I) $\left[C_6H_4 \langle \begin{matrix} C- \\ \\ NH \end{matrix} \rangle C.CH_3 \right]_2 = CO$ II) $\left[C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH \\ \\ N- \end{matrix} \rangle C.CH_3 \right]_2 = CO$

III) $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH \\ \\ N- \end{matrix} \rangle C.CH_3 \quad CO \quad H_3C.C \langle \begin{matrix} C- \\ \\ NH \end{matrix} \rangle C_6H_4$

Al contrario col magnesilindolo sono ben cinque i diindolilmonochetoni, ai quali ci si può riferire:

IV) $\left[C_6H_4 \langle \begin{matrix} C- \\ \\ NH \end{matrix} \rangle CH \right]_2 = CO$ V) $\left[C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH \\ \\ NH \end{matrix} \rangle C- \right]_2 = CO$ VI) $\left[C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH \\ \\ N- \end{matrix} \rangle CH \right]_2 = CO$

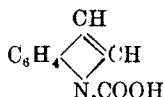
VII) $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH \\ \\ N- \end{matrix} \rangle CH \quad CO \quad HC \langle \begin{matrix} C- \\ \\ NH \end{matrix} \rangle C_6H_4$

VIII) $C_6H_4 \langle \begin{matrix} CH \\ \\ N- \end{matrix} \rangle CH \quad CO-C \langle \begin{matrix} CH \\ \\ NH \end{matrix} \rangle C_6H_4$

Di tutti questi prodotti, quelli rappresentati dalle formule III, VII, ed VIII costituiscono un tipo d'attacco fra azoto e carbonio, che è stato preso recentemente in considerazione, e per reazioni analoghe ottenute sempre con i magnesiiindoli, dai chimici giapponesi Riko Majima e Tetsuji Shigematsu ([2]).

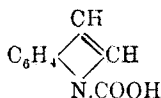
Diciamo subito però che tale tipo di composti o non si forma del tutto o è rappresentato solamente da prodotti di reazioni secondarie, che peraltro non ci siamo mai lasciato sfuggire, come lo mostrano le affermazioni ripetutamente fatte in precedenti lavori, sulla formazione di prodotti secondari ed in condizioni sperimentali non facili a stabilirsi ([3]), e che qui possiamo confermare. Difatti si è potuto ancora adesso constatare che, mentre col magnesilmetilchetolo, si ottengono solo in piccolissima quantità, col magnesilindolo non si formano nemmeno in tracce.

([2]) Ber., 57, 1449 (1924). ([3]) Vedi *B. Oddo* e *G. Sanna*, **Questa Gazzetta, 51,** II, 339 (1921); *G. Sanna*, ibidem, 52, II, 163 (1922); ***B. Oddo*, Atti Acc. Lincei, 15,** 604 (1924).

In data un po' meno recente [4] lo stesso Riko Majima, in collaborazione con Munio Kotake, occupandosi dell'acido N-indolcarbonico:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\ \| \\ CH\\ N.COOH\end{matrix}$$

da uno di noi ottenuto fin dal **1911** [5], dice testualmente: « Unter diesen führte schon Oddo in seinen schönen Arbeiten über die Indol-Gruppe die Einwirkung von drei Verbindungen — namlich Acetylclorid, Chlor-ameisensäure-ester un Kohlensaure-anhydrid — auf Indolylmagnesiumjodid aus..... nach unserer Erfahrung bildet sich aus Kohlensäure-anhydrid und Indolylmagnesiumjodid in ätherischer, wie auch in anisolischer Lösung β-Indol-carbonsaure und nicht die von Oddo beobachtete N-Indol-carbonsaure..... Worin der Grund für diese Unterschiede liegt, können wir nicht beurteilen, weil wir uns hier wegen Mangels an italienischen Zeitschriften nicht über die genaueren Arbeitsbedingungen zu unterrichten vermögen ».

Appena è stato possibile leggere il suddetto lavoro, sono stati subito spediti ai distinti chimici sopra nominati gli estratti dei lavori sui magnesilpirroli, per dar loro la possibilità di ottenere l'acido N-indolcarbonico nelle condizioni sperimentali stabilite. Ancora oggi, in seguito a recentissime esperienze, teniamo a confermare l'esistenza di detto acido N.indolcarbonico:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\ \| \\ CH\\ N.COOH\end{matrix}$$

a p. di fus. 108°, che si forma, in ogni caso, operando nel modo già indicato.

* * *

Il composto (I) è quello che si ottiene in prevalenza per azione del fosgene sul magnesilmetilchetolo; prodotti secondari sono invece i due isomeri, sostituiti rispettivamente nelle posizioni N-N ed N-β (formule II e III),

[4] **Ber., 55,** 3865 (1922). [5] *B. Oddo*, Questa Gazzetta, **41, I,** 245 (1911).

Nella reazione poi tra fosgene e magnesilindolo, il prodotto principale è il β-indolilchetone (formula IV), e prodotti secondari sono l'α-diindolilchetone (formula V) e l'N-N-diindolilchetone (formula VI).

A dimostrazione di tutte queste formule si è usato, come si vedrà meglio nella parte sperimentale, un unico criterio e cioè: comportamento rispetto alla soluzione di nitrato di argento in presenza di ammoniaca; azione idrolizzante degli alcali diluiti e concentrati; ossidazione mediante fusione alcalina e per ultimo la conferma della natura chetonica con i comuni reattivi.

PARTE SPERIMENTALE.

I. - **β.β.carbonil-diindolo** (**β.β.diindolilchetone**). (Formula IV).

Come si è ricordato costituisce il prodotto principale della reazione fra fosgene e magnesilindolo.

Alla soluzione eterea di quest'ultimo, ottenuto da gr. 2,8 di bromuro di etile, gr. 0,6 di magnesio e gr. 2,50 d'indolo, si aggiunsero, a poco a poco, raffreddando esternamente il pallone di reazione gr. 1,22 di fosgene in soluzione benzenica. Le prime porzioni di liquido, a contatto con la soluzione del magnesilindolo, determinarono la formazione di un precipitato giallo che restava sospeso nell'etere, mentre al fondo del pallone si separava un deposito oleoso giallo bruno. Aggiunta però quasi la metà della soluzione di fosgene, non solo non si ebbe più formazione del precipitato giallo, ma quello già formato si sciolse lentamente, di guisa che, ad operazione finita, si ottenne una soluzione debolmente colorata in giallo e sul fondo del pallone un deposito oleoso, bruno.

Si riscaldò a b. m. per cinque ore; dopo raffreddamento si trattò con ghiaccio e si aggiunse acido solforico diluito, fino a neutralizzazione. Si ebbe in tal modo uno strato acquoso, uno etereo ed una parte indisciolta, che risultò appunto essere il β.β.carbonildiindolo.

Il β.β.diindolilchetone è praticamente insolubile nei comuni solventi organici, eccetto che nell'etere acetico e nell'acetone. È per ripetute cristallizzazioni da questo solvente che l'abbiamo ottenuto puro, sotto forma di aghi brillanti, leggermente colorati in rosa, a p. di fus. 280°.

trov. %: C 78,60; H 4,75; N 10,61.

per $C_{17}H_{12}ON_2$ calc. : 78,38; 4,57; 10,76.

La determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico (solvente l'acetone) diede:

	C	I	M
1)	1,4372	0,093	254,97
2)	2,8228	0.191	243,85

per $C_{17}H_{12}N_2O$: M = 260,11.

Fornisce un derivato argentico e rimane inalterato anche se bollito a lungo con soluzioni alcaline concentrate. Si mostra anche molto resistente all'azione della potassa fusa, per cui non ci è stato possibile di confermare per questa via la posizione d'attacco in β, la quale tuttavia è da ritenere, come quella che corrisponde al vero, da tutto il comportamento, fissato in analoghe reazioni, del magnesilindolo. Di questo nuovo prodotto si è cercato anche di preparare il fenilidrazone, l'ossima ed il semicarbazone, ma come in casi simili, con esito pure negativo per la spiccata tendenza a passare nella forma enolica.

II. - **α.α.carbonil diindolo (α.α.diindolilchetone).** (Formula V).

Nella predetta preparazione, eliminato il β.β.diindolilchetone che costituisce, come si è visto, la parte solida che rimane insolubile in acqua ed in etere, si esaurirono le acque con altro etere. Eliminato per distillazione la maggior parte del solvente si trattò il residuo con poco etere di petrolio: si ottenne così in piccola quantità un precipitato amorfo, che purificato dall'alcool metilico si presenta sotto forma di polvere rosso-bruna, a p. di fus. 198°. Solubilissimo in etere etilico, non si scioglie in etere di petrolio, ed è poco solubile negli altri solventi organici.

trov. °/₀ : C 78,56 ; H 4,78.

per $C_{17}H_{12}ON_2$ calc. : 78,38 ; 4,57.

È quindi un isomero del prodotto precedente e col gruppo sostituente al carbonio (con molta probabilità e per le ragioni dette al posto α) e non all'azoto. Messo infatti a bollire con gli idrati alcalini rimane inalterato ed aggiungendo alla sua soluzione idroalcoolica poche gocce di soluzione di nitrato di argento ed una goccia di ammoniaca fornisce un precipitato giallo-bruno solubile in eccesso di ammoniaca che è il suo derivato argentico.

III. — **N.N.carbonil-diindolo.** (Formula VI).

Eliminato nell'estratto etereo, di cui sopra, l'$\alpha.\alpha$.carbonildiindolo per aggiunta di piccole quantità di etere di petrolio, si trattò poi con un grande eccesso di quest'ultimo solvente: si ottenne un abbondante precipitato fioccoso giallognolo, di odore fortemente indolico. Si pensò allora di distillare a vapor d'acqua per eliminare l'indolo che eventualmente fosse sfuggito alla reazione. Passò infatti dell'indolo, ma le acque non distillate, dopo raffreddamento lasciarono separare una polvere giallo-bruna, facilmente solubile in etere ed in alcool, poco negli altri solventi, a p. di fus. 245°.

La quantità assai esigua di prodotto ottenuto, c'impedì di procedere ad una analisi; il fatto però che la sostanza non dà un derivato argentico e che per ebollizione con alcali diluiti si decompone facilmente con separazione d'indolo, e nessuna traccia di acido α- o β- indolcarbonico, mentre fa escludere le due possibili costituzioni segnate dalle formule VII ed VIII, induce a considerarlo come l'N-N-diindolilchetone.

IV. — **$\beta.\beta$.carbonil-dimetilchetolo ($\beta.\beta$.di-α.metilindolilchetone).** (Formola I).

Costituisce il prodotto principale di reazione fra ossicloruro di carbonio e magnesilmetilchetolo.

Operando come nel caso precedente, si misero a reagire una molecola di fosgene con due di magnesiaco. Dopo il solito trattamento con ghiaccio e neutralizzazione con acido solforico diluito, si ebbero uno strato etereo, uno acquoso che venne esaurito con altro etere ed un residuo, rimasto indisciolto nell'acqua e nell'etere, che è appunto il β-β-carbonil.dimetilchetolo. Si presenta, purificato dall'alcool, come polvere microcristallina rosea, poco solubile in benzolo, benzina ed etere di petrolio. Fonde a 290°, ma imbrunisce qualche grado prima. Alla analisi diede i seguenti risultati:

trov. %: C 78,96; H 5,71; N 9,84.

per $C_{19}H_{16}N_2O$ calc. : 79,16; 5.59; 9,72.

Tentammo anche di determinarne il peso molecolare, impiegando come solvente sia l'acido acetico, sia la naftalina, ma senza alcun risultato, data la poca solubilità del prodotto in detti solventi; esito negativo ebbero pure le prove eseguite per confermare nella molecola del composto la presenza del gruppo chetonico, tanto con la fenilidrazina

che con l'idrossilammina e con la semicarbazide. Abbiamo potuto d'altra parte confermare in detto prodotto, il quale resiste, come il suo omologo inferiore, anche alla fusione con potassa, la presenza di idrogeni immidici, sia con soluzione di argento e ammoniaca, sia preparandone il derivato acetilico.

Acetilderivato. — Si ottenne facendo bollire per quattro ore gr. 0,5 del prodotto con eccesso di anidride acetica, in presenza di un pezzetto di acetato sodico fuso: polvere microcristallina gialla facilmente cristallizzabile dall'alcool etilico, a p. f. 230°, e corrisponde a un biacetilderivato.

trov. %: (CH_3CO—) 23,26.
per $C_{23}H_{20}O_3N_2$ calc. : 23,11.

V. – **N.N.carbonil dimetilchetolo.** (Formula II).

L'estratto etereo, di cui sopra, dopo averlo concentrato per distillazione, venne distillato in corrente di vapore; fu eliminato così un po' di α-metilindolo, che non aveva preso parte alla reazione, mentre dalle acque non distillate e filtrate ancora calde, si separò dopo raffreddamento e concentrazione a b. m. uno scarso precipitato cristallino rossiccio. Purificato in presenza di nero animale, dall'alcool diluito, s separò in begli aghi cristallini quasi incolori, a p. f. 180°. Non fornisce un derivato argentico e per ebollizione con alcali diluiti si decompone in metilchetolo, ciò che è in corrispondenza della formula assegnatagli.

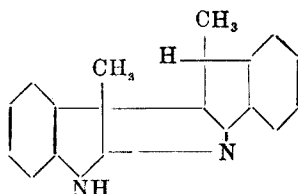
VI. – **N.β.carbonil-dimetilchetolo.** (Formula III).

Il rimanente prodotto non distillato a vapore e separato dalle acque madri ancora calde, venne anch'esso cristallizzato dall'alcool diluito; si ebbero bei cristalli prismatici fondenti a 135° e corrispondono all'N-β-carbonil-dimetilchetolo. Infatti per ebollizione con soluzione diluita d'idrato potassico, mette in libertà dell'α-metilindolo; dopo raffreddamento ed acidificazione con acido solforico diluito, per estrazione con etere si ottiene un residuo, che si presenta al microscopio sotto forma di tavolette, incolori, rombiche, solubili a freddo in soluzione di carbonato sodico e fusibile a 174°, che è il punto di fusione dell'acido α.metil-β.indolcarbonico.

Pavia. — Istituto chimico farmaceutico della R. Università. Febbraio 1927.

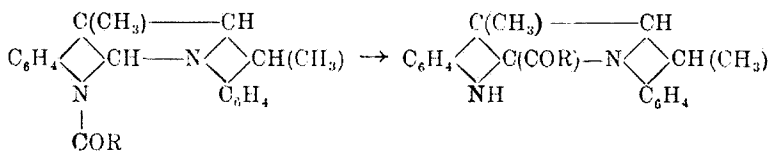
ODDO Bernardo e MINGOIA Quintino. — Trasposizioni nel discatolo.

Al discatolo ottenuto qualche anno addietro è stato assegnata la costituzione seguente [1]:

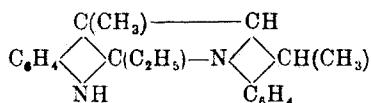
```
                          CH3
                      H———|———
              CH3          |    |
                |          |    |
        ————————|——————————
                |———————————N
              NH
```

cioè quella di una molecola dimera formata con legami nelle posizioni α-β ed α-N. Esso si comporta infatti come una base monoterziaria e lo dimostrano, fra l'altro i sali che si sono già descritti.

Nell' intento di fissare meglio la presenza del gruppo immidico abbiamo ora voluto preparare l'acetil- ed il beuzoilderivato ed abbiamo notato che le due sostanze cristalline, ben definite, che ne risultano, non mostrano il comportamento di prodotti di sostituzione all'azoto, ma al carbonio. Resistono all'azione degli alcali caldi e se trattati in soluzione acquosa acoolica con nitrato di argento, si ottengono, aggiungendo qualche goccia di ammoniaca, dei precipitati bianchi, che sono i rispettivi derivati argentici all'azoto immidico.

Bisogna allora ammettere che nella molecola del discatolo, per quanto già complesssa, rimanga inalterata la mobilità dell' idrogeno immidico, propria del nucleo tetrolico, e che quindi si verifichino delle trasposizioni all' unico carbonio possibile, quello al posto α del nucleo tetrolico:

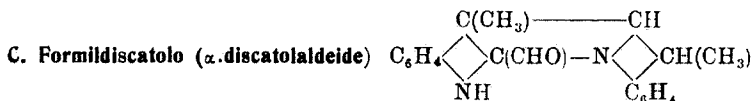
```
      C(CH3)——————CH                        C(CH3)——————CH
C6H4<   >CH———N<   >CH(CH3)  →  C6H4<   >C(COR)—N<   >CH(CH3)
      N             C6H4                    NH             C6H4
      |
      COR
```

[1] *Oddo B.* e *Crippa, G. B.*, questa Gazzetta, 54, 1, 339 (1924).

Anche il formilderivato, che è poi l'aldeide discatolica, mostra analoga costituzione, per cui la trasposizione è di carattere generale e lascia prevedere la preparazione di altri interessanti prodotti, sia direttamente, sia attraverso, il magnesilderivato del discatolo. Questo, così come avviene per i pirroli e gli indoli, fornisce infatti un magnesilcomposto, e ci siamo avvalsi di esso per ottenere l'etildiscatolo:

$$\begin{array}{ccccc} & C(CH_3) & \text{———} & CH & \\ C_6H_4\langle & & \rangle C(C_2H_5)-N\langle & & \rangle CH(CH_3) \\ & NH & & C_6H_4 & \end{array}$$

che invece non si riesce ottenere applicando al predetto dimero i comuni metodi di alchilizzazione.

PARTE SPERIMENTALE.

C. Formildiscatolo (α.discatolaldeide)

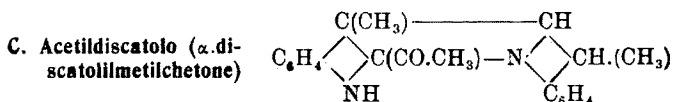
$$\begin{array}{ccccc} & C(CH_3) & \text{———} & CH & \\ C_6H_4\langle & & \rangle C(CHO)-N\langle & & \rangle CH(CH_3) \\ & NH & & C_6H_4 & \end{array}$$

Trattando a caldo il discatolo in polvere con acido formico, si ha una soluzione colorata in giallo, che per ebollizione prolungata passa al rosso-violaceo. Diluendo questa soluzione con acqua distillata, si ottiene un precipitato polverulento che cristallizzato ripetutamente dall'alcool acquoso, si presenta sotto forma di prodotto bianco, microcristallino, inodoro, a p. f. 187°.

trov. %: N 9,85.

per $C_{19}H_{18}N_2O$ calc. : 9,65.

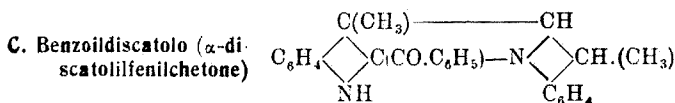
La sostanza corrisponde quindi a monoformildiscatolo. Si sciogile facilmente in benzolo, in alcool metilico ed etilico; poco solubile a caldo in ligroina, è insolubite in benzina ed in etere di petrolio. Non è saponificabile e ha proprietà riducenti, sia col nitrato di argento ammoniacale che col liquido di Fehling.

C. Acetildiscatolo (α.di-scatolilmetilchetone)

$$C_6H_4\langle C(CH_3)—C(CO.CH_3)—NH\rangle—N\langle CH—CH.(CH_3)—C_6H_4\rangle$$

Si ottiene facendo bollire per circa un'ora il discatolo in polvere con un leggero eccesso di anidride acetica, in presenza di un pezzetto di acetato sodico fuso. Decomponendo poi l'eccesso di anidride acetica con acqua, si ottiene un precipitato bianchiccio, facilmente solubile in alcool metilico, pochissimo solubile negli altri solventi. Cristallizzato ripetutamente dall'alcool etilico, diventa perfettamente bianco, cristallino, con punto di fusione netto 180°. È inodoro e molto stabile.

trov. %: N 9,45.
per $C_{20}H_{20}N_2O$ calc. : 9,21.

C. Benzoildiscatolo (α-di scatolilfenilchetone)

$$C_6H_4\langle C(CH_3)—C(CO.C_6H_5)—NH\rangle—N\langle CH—CH.(CH_3)—C_6H_4\rangle$$

Oltrechè col comune metodo di benzoilizzazione, lo si ottiene anche facendo agire il coruro di benzoile sul derivato magnesiaco del discatolo.

1) Per ottenerlo da quest'ultimo, si prepara dapprima il magnesiletano (gr. 0,6 di magnesio per gr. 2,8 di bromuro di etile) e poi vi si aggiunge il discatolo (gr. 6,7) in soluzione eterea concentrata, a poco a poco. La reazione si svolge molto vivamente, tanto ch'è necessario raffreddare esternamente il pallone; si nota forte sviluppo di gas etano e formazione di un precipitato giallastro. Si riscalda a b. m. finchè cessa lo sviluppo gassoso e, dopo raffreddamento, vi si fa cadere il cloruro di benzoile (gr. 3,5, distillato al momento e diluito con etere anidro. Si riscalda per due ore a b. m.; il liquido si colora in giallo intenso, mentre al fondo del pallone si deposita una massa di aspetto peciosa, bruna.

Ultimato il riscaldamento, si decompone con ghiaccio e si neutralizza, se è necessario. Si ha così una parte eterea, una acquosa, che viene esaurita ocn altra etere, e un prodotto solido bianco, che fonde allo stato grezzo a 174° e che si mostra identico a quello che si ottiene per concentrazione di tutta la parte eterea. Il rendimento è del 96 %.

La sostanza purificata dell'alcool etilico si presenta in belle scagliette incolori, iridiscenti, esagonali, che fondono a 207°. E' praticamente inso-

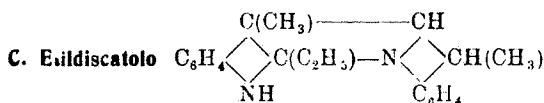
lubile nell'acqua, poco solubile nell'etere e nel benzolo, si scioglie bene invece oltre che nell'alcool etilico, nel metilico:

trov. %: N 7,77.

per $C_{25}H_{22}N_2O$ calc. : 7,64.

Analogamente agli altri termini rimane inalterato per ebollizione prolunga con idrato sodico $^n/_2$; trattando poi la soluzione idro-alcoolica del composto con una soluzione concentrata di nitrato di argento, si ottiene, aggiungendo qualche goccia di ammoniaca, un precipitato bianco, solubile in eccesso di ammoniaea, ch'è il rispettivo derivato argentico all'azoto immidico. Non reagisce però con i comuni reattivi della funzionalità carbonilica: fenilidrazina, idrossilamina e semicarbazide, ciò che fa pensare ad una pseudoforma enolica.

2) Per ottenere il C-benzoildiscatolo col comune metodo conviene operare in soluzione di piridina anidra; dopo conveniente riposo, si diluisce la soluzione con acqua e il precipitato formatosi viene prima lavato con acqua bollente e poi cristallizzato dall'alcool etilico. Anche con questo processo si ottengono rendimenti quasi teorici.

C. Etildiscatolo $C_6H_4\langle C(CH_3), NH \rangle C(C_2H_5)-N\langle CH, C_6H_4 \rangle CH(CH_3)$

Si forma, come si è già ricordato, per azione dell'ioduro di etile sul magnesildiscatolo.

Si prepara dapprima il derivato magnesiaco del discatolo, in presenza di etere anidro, poi si elimina l'etere per distillazione. Al magnesildiscatolo secco, che si presenta sotto forma di magma giallo-bruno, si aggiungono l'ioduro di etile e un pò di cloruro potassico, previamente calcinato. Si riscalda a b. m. per 4 ore e, dopo raffreddamento, si decompone il prodotto di reazione, che si presenta sotto forma di liquido sciroppposo, bruno; si neutralizza con acido solforico diluito, si separa lo strato etereo dall'acquoso e si esaurisce questo con altro etere. Per concentrazione dell'etere si ha una massa resinosa, bruna, incristalizzabile, che viene trattata con ligroina bollente, per eliminare le tracce di discatolo eventualmente presenti. Il residuo viene purificato prima precipitandone la soluzione eterea con etere di petrolio, poi per successive cristallizzazioni dall'alcool etilico; si ha così il prodotto puro, a p. f. 157°.

trov. %: N 9.43.

per $C_{20}H_{22}N_2$ calc. : 9,65.

L'etildiscatolo si presenta sotto forma di polvere microcristallina, di color bruno; è discretameute solubile in alcool metilico ed etilico, solubilissimo in etere etilico, etere acetico, acetone, benzolo e cloroformio, insolubile in ligroina, benzina ed etere di petrolio. Trattato in soluzione idro-alcoolica con poche gocce di soluzione di nitrato di argento e una goccia di ammoniaca, fornisce un precipitato grigio, solubile in eccesso di ammoniaca.

Il prodotto è insolubile negl' idrati e carbonati alcalini, a freddo e a caldo; in acido solforico concentrato si scioglie a freddo, con colorazione gialla. Negli acidi cloridrico e nitrico si scioglie lentamente all'ebollizione, con colorazione gialla. Non fornisce picrato; da invece facilmente un:

Acetilderivato. — Lo si ottiene facendo bollire per sei ore gr. 0,5 di etildiscatolo con eccesso di anidride acetica, in presenza di un pezzetto di acetato sodico fuso. Dopo aver decomposto con acqua l'eccesso di anidridre, si separa un prodotto che, cristallizzato dall'alcool acquoso, si presenta in scaglie lucenti, brune a p. f. 119-121°.

trov. %: ($CH_3.CO$) 12,48.
per $C_{22}H_{24}N_2O$ (monacetile): 12,64.

* * *

Nel corso di queste esperienze essendosi potuto constatare che il *picrato di scatolo* è appena accennato nel « Beilstein » lo abbiamo voluto preparare, in modo da poterne stabilire le più comuni caratteristiche. Si ottiene mescolando soluzioni acquose alcooliche dei componenti in rapporto eqnimolecolari. Usando alcool e soluzioni piuttosto concentrate si ottiene una massa rossa color mattone, che si purifica bene da una miscela di alcool ed aqua: ammassi stellati di cristalli lunghi e sottilissimi. Se asciutti hanno aspetto sericeo; fondono a 170-171° e forniscono un liquido bruno-nero.

trov. %: N 15,89.
per $C_9H_9N.C_6H_3O_7N_3$ calc. : 15,72.

E' un corpo assai dissociabile come si può arguire del colore diverso che impartisce ai differenti solventi:

In *alcool:* soluzione arancio se concentrata, gialla se diluita; in *benzolo:* soluzione arancio, rossa; in *etere etilico*: arancio se concentrata, gialla se diluita; in *acqua:* soluzione gialla.

Il picrato di scatolo poi presenta la notevole caratteristica di trasformarsi, se esposto all'aria, in una sostanza gialla cedrina; contemporanemente il punto di fusione s' innalza a 216-217°.

Se si ammette che quest' ultima sia una modificazione della prima, riesce evidente che il cambiamento di colore in soluzione, oltre che dalla dissociazione, possa dipendere anche dalla formazione di tale modificazione od unicamente da questa.

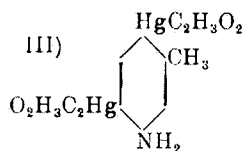
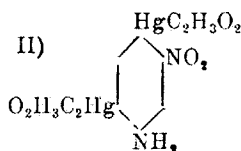
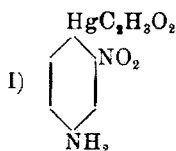
Pavia. — Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università. Febbraio 1927.

VECCHIOTTI L. — Sulla posizione occupata dai gruppi acetomercurici $(HgC_2H_3O_2)'$ nelle aniline aventi nel nucleo un gruppo alogenico o un residuo idrocarburico. - Nota I.

Jakson e Peakes ([1]) facendo reagire l'acetato mercurico sopra la m.nitroanilina hanno ottenuto due composti, l'uno dei quali, monomercuriato, ha la formula di costituzione (I) e l'altro, bimercuriato, ha i due gruppi acetomercurici $(HgC_2H_3O_2)$ in posizione 4-6 rispetto al gruppo amidico (II). W. Schoeller e W. Schrauth ([2]) studiando l'azione dell'acetato mercurico sopra la m.toluidina in soluzione metilalcoolica prepararono un composto di-mercuriato del quale non dettero il punto di fusione (III):

I) $HgC_2H_3O_2$ / NO_2 / NH_2

II) $HgC_2H_3O_2$ / NO_2 / $O_2H_3C_2Hg$ / NH_2

III) $HgC_2H_3O_2$ / CH_3 / $O_2H_3C_2Hg$ / NH_2

ed un altro trimercuriato (IV) del quale non stabilirono la formula di costituzione ma non ottennero il composto monomercuriato.

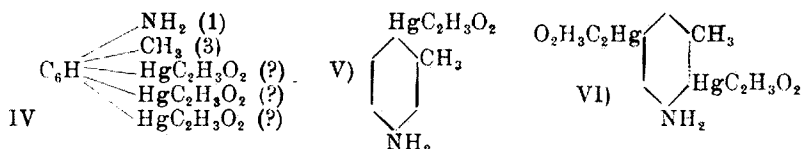
In una nota precedente ([3]), dimostrai come facendo reagire in soluzione acquosa quantità equimolecolari di acetato mercurico e di m. toluidina si giunga allo stesso composto ottenuto dai suddetti autori e di questo composto determinai il punto di fusione che risultò essere 191°.

([1]) Ann., I, 39, 367 (1907). ([2]) Ber., 45, 2812. ([3]) Questa Gazzetta, 54, 411 (1924).

Facendo poi avvenire la reazione impiegando quantità stechiometriche differenti e precisamente due molecole di m.toluidina ed una di acetato mercurico, ottenni un composto monomercuriato fondente a 176° del quale potei stabilire la formula di custituzione seguente (V) ed un composto dimercuriato fondente a 170° e quindi differente da quello ottenuto da W. Schoeller e da W. Schrauth. Anche di questo composto stabilii la formula di struttura seguente (VI):

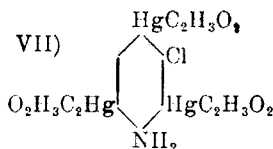
IV C_6H — NH_2 (1), CH_3 (3), $HgC_2H_3O_2$ (?), $HgC_2H_3O_2$ (?), $HgC_2H_3O_2$ (?)

V) $HgC_2H_3O_2$, CH_3, NH_2

VI) $O_2H_3C_2Hg$, CH_3, $HgC_2H_3O_2$, NH_2

Confrontando i risultati di queste ricerche si osserva che tanto nel caso della m.nitroanilina, come in quello della m.toluidina, l'acetato mercurico può dar luogo ad un composto monomercuriato avente il gruppo ($HgC_2H_3O_2$) in posizione para rispetto al gruppo NH_2 e due bimercuriati nei quali i due gruppi acetomercurici vanno ad occupare le posizioni 4 e 6 e 2 e 5 sempre rispetto al gruppo amidico. In certo qual modo si potrebbe formulare la regola seguente;

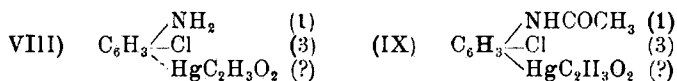
Quando dalle aniline, nelle quali la posizione meta rispetto al gruppo NH_2 *è occupata o da un gruppo alogenico o da un residuo idrocarburico si originano per azione dell'acetato mercurico più composti, quello che risulta essere monomercuriato ha sempre il gruppo* ($HgC_2H_3O_2$) *in posizione para rispetto al gruppo amidico e quello bimercuriato ha i due gruppi acetomercurici o in posizione 2 e 5 o 4 e 6 rispetto al gruppo* NH_2, *ma prevalentemente in queste ultime posizioni.*

Continuando le mie ricerche sulla mercuriazione delle aniline ho dimostrato in un'altra mia nota ([4]) come facendo agire in soluzione acquosa ed in quantità equimolecolari l'acetato mercuricò sopra la m. cloroanilina non si giunga ad ottenere nè il composto monomercuriato, nè quello bimercuriato, corrispondenti ai precedenti, ma bensì un composto trimercuriato fondente a 210°, del quale ho potuto stabilire la seguente formula di struttura (VII):

VII) $HgC_2H_3O_2$, Cl, $O_2H_3C_2Hg$, $HgC_2H_3O_2$, NH_2

([4]) Questa Gazzetta, 56, 216 (1026).

Per completare lo studio della reazione fra l'acetato mercurico e la m.cloroanilina ho voluto vedere se mi fosse stato possibile ottenere il composto monomercuriato corrispondente a quelli già trovati sia per la m.nitroaniiina quanto per la m.toluidina. A tale scopo ho fatto reagire l'acetato mercurico in soluzione idroalcoolica colla quantità stechiometricamente doppia di m.cloroanilina disciolta nella quantità sufficiente di alcool.

Ho ottenuto in tal modo una sostanza bianca cristallizzata in piccole losanghe fondenti a 155°, che all'analisi risultò essere un composto monomercuriato avente la formula bruta (VIII). Per stabilire la struttura ho anzitutto preparato l'acetilderivato corrispondente (IX):

$$\text{VIII)}\quad C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ Cl & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases} \qquad \text{(IX)}\quad C_6H_3\begin{cases} NHCOCH_3 & (1) \\ Cl & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases}$$

che ho disciolto in acido acetico e sottoposto all'azione prolungata di una corrente di cloro, dopo aver aggiunto la quantità calcolata di cloruro di calcio.

Sono riuscito in tal modo ad ottenere la dicloroacetanilide fondente a 120°, già preparata da Beilstein e Kurbatow ([5]) nella quale i due atomi di cloro sono in posizione 3 e 4 rispetto al gruppo $NHCOCH_3$ (X). Da ciò risulta che il nuovo atomo di cloro che ha occupato il posto del gruppo ($HgC_2H_3O_2$) è andato a porsi in posizione para rispetto al gruppo NH_2 e che al composto de me ottenuto spetta perciò la formula di costituzione (XI).

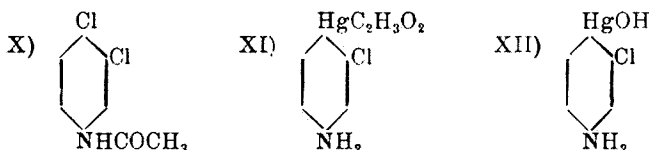
Di questo composto ho poi preparato i seguenti derivati:

a) *idrato:* (XII).

Sostanza ciristallina bianca che non fonde, ma si scompone a 210°.

X) benzene ring: Cl (4), Cl (3), NHCOCH$_3$ (1)

XI) benzene ring: HgC$_2$H$_3$O$_2$ (4), Cl (3), NH$_2$ (1)

XII) benzene ring: HgOH (4), Cl (3), NH$_2$ (1)

b) *cloruro:* (XIII).

Sostanza cristallina bianca che si scompone senza fondere a 202°.

([5]) **Ann.**, 196 (217).

c) *acetilderivato:* (XIV).

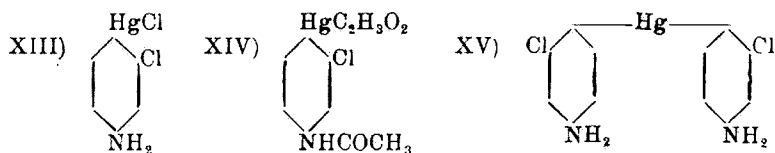
Sostanza bianca cristallizzata fondente a 205°.

d) *4.monomercurio-bi-m.cloroanilina:* (XV).

Sostanza bianca cristallina fondente a 162°.

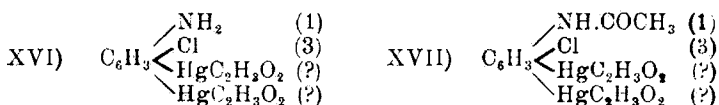
XIII) $HgCl$ / Cl / NH_2

XIV) $HgC_2H_3O_2$ / Cl / $NHCOCH_3$

XV) Cl — Hg — Cl ; NH_2 NH_2

Nelle acque madri, dalle quali come è stato precedentemente detto erasi separato il 4.acetatomonomercurio, m.cloroanilina dopo un mese di riposo alla temperatura ambiente (estate) si formarono dei cristalli prismatici giallastri che cristallizzati dall'alcool dettero origine ad aghetti bianchissimi fondenti a 190° i quali all'analisi corrisposero ad un composto bimercuriato avente la formula bruta: (XVI).

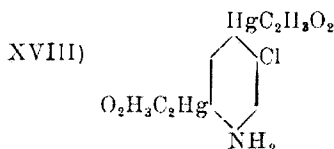
Per stabilire la formula di costituzione ho come al solito preparato prima l'acetilderivato (fondente a 245°): (XVII)

XVI) $C_6H_3 < NH_2$ (1), Cl (3), $HgC_2H_3O_2$ (?), $HgC_2H_3O_2$ (?)

XVII) $C_6H_3 < NH.COCH_3$ (1), Cl (3), $HgC_2H_3O_2$ (?), $HgC_2H_3O_2$ (?)

che ho sottoposto all'azione di una corrente di cloro dopo averlo sciolto in acido acetico e dopo aver aggiunta la quantità calcolata di cloruro di calcio sciolto in alcool.

Così operando ho potuto ottenere la tricloroacetanilide fondente a 184°, già preparata da Beilstein e Kurbatow ([6]) nella quale i tre atomi di cloro sono in posizione 3, 4, 6.

Si può dunque concludere che i due nuovi atomi di cloro, che sono andati ad occupare la posizione dei due gruppi acetomercurici, occupano le posizioni para e orto rispetto al gruppo amidico e che quindi al composto da me ottenuto spetta la formula di costituzione: (XVIII).

XVIII) $HgC_2H_3O_2$ / Cl / $O_2H_3C_2Hg$ / NH_2

([6]) Ann., 196, 232.

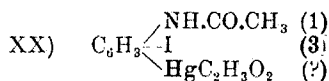
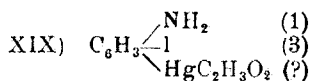
Data la poca quantità di sostanza formatasi mi è stato impossibile prepararne i derivati.

Anche in questi casi si verifica adunque la regola più sopra menzionata e cioè che il gruppo ($HgC_2H_3O_2$) va sempre ad occupare ia posizione para rispetto al gruppo amidico, in quelle aniline nelle quali la posizione meta è occupata o da un residuo idrocarburico o da un radicale alogenico, mentre quando entrano due gruppi acetomercurici essi vanno prevalentemente ad occupare le posizioni 4 e 6 rispetto al gruppo amidico.

Per continuare lo studio dell'azione dell'acetato mercurico sulle aniline aventi la posizione meta occupata da un alogeno ho voluto far reagire in soluzione idroalcoolica l'acetato mercurico sopra il doppio della quantità molecolare corrispondente di m.jodoanilina e dopo aver lasciato in riposo per circa 48 ore, ho raccolto un precipitato bianco sporco, che cristallizzato ripetutamente dall'alcool, dette luogo alla formazione di laminette biancastre fondenti a 176°.

All'analisi risultò che questo composto conteneva un solo atomo di mercurio e che quindi gli spetta la formula bruta seguente: (XIX).

Per stabilire la sua formula di costituzione, ho operato, come nel caso precedente, e cioè ho innanzi tutto preparato l'acetilderivato corrispondente: (XX)

$$\text{XIX)}\quad C_6H_3\begin{cases} NH_2 & (1) \\ I & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases} \qquad \text{XX)}\quad C_6H_3\begin{cases} NH.CO.CH_3 & (1) \\ I & (3) \\ HgC_2H_3O_2 & (?) \end{cases}$$

che ho poi mescolato intimamente in un mortaio con la quantità calcolata di jodio disciolta in una soluzione acquosa di joduro di potassio. Lasciai in riposo per circa 24 ore, raccolsi e purificai il precipitato sciogliendolo in alcool e riprecipitandolo dalla soluzione filtrata con acqua ed ottenni in tal modo dei fiocchi bianchi costituiti da aghi fondenti a 167°. All'analisi risultarono essere una bijodoacetanilide non ancora nota.

Non mi è stato quindi possibile stabilire con precisione la formula di struttura del composto ottenuto, ma dato che le jodoaniline trattate con acetato mercurico, dànno reazioni perfettamente analoghe a quelle che producono le cloroaniline, come ho già fatto rilevare in una nota precedente ([7]), così è probabile che il composto, al quale sono giunto, sia analogo a quello che ho precedentemente ottenuto, facendo reagire

([7]) Questa Gazzetta, 56, 484 (1926).

l'acetato mercurico sulla m.cloroanilina, il quale ha il gruppo $HgC_2H_3O_2$ in posizione para rispetto al gruppo NH_2.

Così si può con una certa probabilità, asserire che la sostanza da me ottenuta partendo dalla m.jodoanilina, abbia la formula di struttura seguente: (XXI).

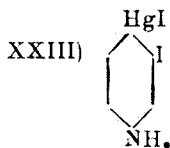
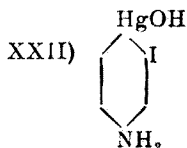
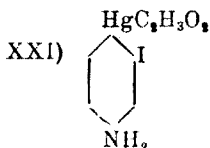
A questo composto ho dato il nome di 4 acetatomercurico-3.jodoanilina.

Con altre ricerche cercherò di dimostrare sperimentalmente questa formula di costituzione.

Partendo poi dal 4.acetatomercurico-3.jodoanilina mi è stato possibile preparare i seguenti derivati:

a) l'*idrato*. - Sostanza bianca costituita da mammeloncini fondenti a 172° (XXII).

b) lo *joduro*. - Sostanza bianca cristallina formata da aghetti che fondono scomponendosi a 193° (XXIII).

XXI) $HgC_2H_3O_2$ / I / NH_2 XXII) HgOH / I / NH_2 XXIII) HgI / I / NH_2

c) l'*acetilderivato* (sopracitato). - Sostanza bianca cristallina formata da mammeloncini fondenti a 192°.

Per studiare più dettagliatamente l'azione dell'acetato mercurico sulla m.jodoanilina ho voluto fare procedere la reazione in ambiente prettamente acquoso, facendo agire fra di loro quantità equimolecolari. Ottenni subito una resina, che non mi fu possibile studiare data la sua rapida scomposizione, anche a temperatura ambiente, e dal liquido filtrato, limpido, si separò dopo 48 ore di riposo un precipitato cristallino che purificato convenientemente si presentò costituito da mammeloncini fondenti a 190° scomponendosi.

All'analisi risultò essere un composto trimercuriato, del quale non mi fu possibile stabilire la formula di costituzione.

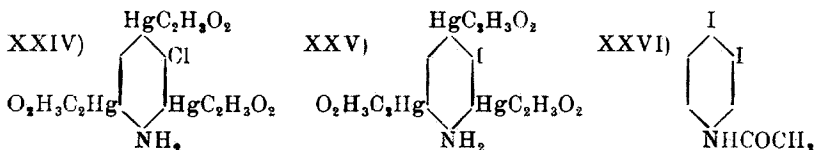
In ogni modo dato che esiste, come ho già ricordato, una forte analogia fra i composti mercuriati ottenuti dalle cloroaniline e quelli ottenuti dalle jodoaniline così si può ammettere con tutta probabilità che il composto trimercuriato ottenuto da me facendo agire una molecola di acetato mercurico sopra una molecola di m.jodoanilina in soluzione acquosa, abbia i tre gruppi $HgC_2H_3O_2$ nella stessa posizione, nella quale si trovano nel composto trimercuriato, da me ottenuto facendo reagire una molecola di acetato mercurico sopra una molecola di m.cloroani-

lina e che già ho descritto in una nota precedente ([8]). E siccome in questo composto i tre gruppi ($HgC_2H_3O_2$) occupano le posizioni 2, 4, 6, rispetto al gruppo NH_2: (XXIV); così anche il nuovo composto da me preparato, partendo dalla m.jodoanilina potrà probabilmente avere la formula di costituzione seguente: (XXV).

Degno di nota poi è il fatto che nel corso di questo mio studio sono giunto a preparare una bijodoacetanilide, non ancora nota, alla quale spetta con molta probabilità la formula di costituzione seguente: (XXVI) che mi riservo di mostrare con ulteriori ricerche sperimentali

XXIV) $HgC_2H_3O_2$, Cl, $O_2H_3C_2Hg$, $HgC_2H_3O_2$, NH_2

XXV) $HgC_2H_3O_2$, I, $O_2H_3C_2Hg$, $HgC_2H_3O_2$, NH_2

XXVI) I, I, $NHCOCH_3$

Le ricerche che ho qui descritte servono non solo a provare ancora una volta la attendibilità della regola già enunciata al principio di questa nota, ma permettono altresì di concludere che *quando nel nucleo di una anilina, nella quale la posizione meta è occupata da un gruppo alogenico rispetto al gruppo amidico, entrano tre gruppi acetomercurici* ($HgC_2H_3O_2$)' *essi vanno sempre ad occupare la posizione 2, 4, 6, rispetto al gruppo* NH_2.

PARTE SPERIMENTALE.

4.ACETATO MONOMERCURIO M.CLOROANILINA.

Gr. 16 di acetato mercurico (una molecola) furono sciolti in gr. 50 di acqua e gr. 50 di alcool etilico. Alla soluzione acidificata leggermente con acido acetico e filtrata ripetutamente aggiunsi una soluzione di gr. 13 (due molecole) di metacloroanilina in gr. 20 di alcool. Col riposo di circa 24 ore si separò un precipitato bianco cristallino, che separai per filtrazione e lavai ripetutamente con acqua. Dopo averle più volte fatte cristallizzare dall'alcool ottenni un prodotto puro bianco costituito da losanghe fondenti a 155°.

([8]) Questa Gazzetta, 56, 216 (1926).

Il 4.acetatomonomercurio m,cloroanilina così ottenuto, seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 51,81 ; Cl 9,08.

per $C_8H_8O_2NClHg$ calc. : 51,88 ; 9,20.

Questo composto è solubile a caldo in alcool e in acido acetico, insolubile a freddo in acqua, alcool, etere e negli altri comuni solventi organici.

IDRATO DI 4.MONOMERCURIO M.CLOROANILINA.

Il 4.acetatomonomercurio m.cloroanilina, più volte purificato, venne spappolato con una soluzione acquosa di KOH al 50 %. Dopo aver lasciato in riposo per qualche tempo separai il composto cristallino formatosi che feci poi ricristallizzare dall'alcool. Ottenni piccoli mammelloni che non fondono, ma si scompongono a 210°.

Il prodotto seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 58,35 ; Cl 10,24.

per $C_6H_6ONClHg$ calc. : 58,22 ; 10,33.

Questa sostanza è solubile a caldo in alcool, acido acetico, insolubile in acqua, in etere e negli altri comuni solventi.

CLORURO 4.MONOMERCURIO M CLOROANILINA

Ad un grammo circa di sostanza aggiunsi un eccesso di acido cloridrico concentrato e dopo aver lasciato digerire per 24 ore, filtrai.

La sostanza bianca cristallizzata dall'alcool e seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 54,98 ; Cl 19,82.

per $C_6H_5NCl_2Hg$ calc. : 55,24 ; 19,61.

La sostanza bianca non fonde ma si scompone a 202°.

ACETILDERIVATO DEL 4.MONOACETATO MERCURIO M.CLOROANILINA.

Ad una piccola porzione del 4.acetatomonomercurio m.cloroanilina, furono aggiunti lentamente alcuni centimetri cubici di anidride acetica, tanto quanti furono necessari per bagnare completamente la sostanza. Si lasciò in riposo per 24 ore senza scaldare poichè nella reazione si

produsse calore. Si ottenne una massa biancastra che fu separata per filtrazione e quindi fu lavata più volte con acqua e poi cristallizzata dall'alcool. Si formarono degli aghetti fondenti a 205° che seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 46,83; Cl 8,65.

per $C_{10}H_{10}N_2Cl_2Hg$ calc. : 46,78; 8,30.

La sostanza è solubile a caldo in alcool e in acido acetico, insolubile a freddo in tutti i solventi comuni.

4.MONOMERCURIO BI-M.CLOROANILINA.

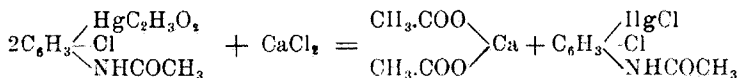
Lasciai digerire per 24 ore una piccola porzione di 4.acetato monomercurio m.cloroanilina con un eccesso di una soluzione al 50 % di tiosolfato sodico purissimo. Ottenni una sostanza bianca fondente a 162°, che seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 44,63; Cl 16,00.

per $C_{12}H_{10}N_2Cl_2Hg$ calc. : 44,15; 15,67.

DETERMINAZIONE DELLA POSIZIONE DEL GRUPPO ACETOMERCURICO.

Gr. 6 dell'acetilderivato del 4.acetatomonomercurio m.cloroanilina furono sciolti in acido acetico glaciale, vi si aggiunse una soluzione di cloruro di calcio nella quantità calcolata secondo l'equazione:

$$2C_6H_3\begin{cases}HgC_2H_3O_2\\Cl\\NHCOCH_3\end{cases} + CaCl_2 = \begin{matrix}CH_3.COO\\CH_3.COO\end{matrix}\!\!>Ca + C_6H_3\begin{cases}HgCl\\Cl\\NHCOCH_3\end{cases}$$

Feci passare poi una corrente di cloro secco fino a scomparsa del precipitato formatosi e quindi dal liquido limpido giallognolo estrassi ripetutamente con etere. Dopo aver distillato il solvente rimase un liquido di odore pungente di acido acetico che addizionato di acqua lasciò precipitare una sostanza bianca che cristallizzata più volte dall'etere dette luogo alla formazione di finissimi aghetti fondenti a 120°.

Seccata nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Cl 34,42.

per $C_8H_7ONCl_2$ calc. : 34,80.

4-5.BIACETATOMERCURIO M.CLOROANILINA.

Le acque madri, dalle quali fu separato il 4.acetatomonomercurio m.cloroanilina furono lasciate in riposo alla temperatura ambiente (giugno) per un mese circa, dopo di che si osservarono sul fondo del bicchiere numerosi cristalli giallastri prismatici che furono fatti cristallizzare dall'alcool. Si ottennero aghi prismatici fondenti a 190°, bianchissimi che seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 62,34; Cl 5,81.
per $C_{10}H_{10}O_4NClHg_2$ calc. : 62,16; 5,51.

ACETILDERIVATO DEL 4-5.BIACETATOMERCURIO M.CLOROANILINA.

Una piccola quantità di 4-5.biacetatomercurio m.cloroanilina fu trattata con un eccesso di anidride acetica. Si ebbe svolgimento di calore e dopo aver lasciato digerire per 24 ore si ottenne una massa bianca che venne sospesa in acqua filtrata e lavata. La sostanza così ottenuta fonde a 245° ed è solubile in acido acetico glaciale caldo.

Seccato nel vuoto su acido solforico dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 58,67; Cl 4,80,
per $C_{12}H_{12}O_5NClHg_2$ calc. : 58,35; 5,17.

DETERMINAZIONE DELLA POSIZIONE DEI GRUPPI ACETOMERCURICI.

Una certa quantità dell'acetilderivato sopra descritto fu sciolta in acido acetico glaciale ed addizionata della quantità calcolata di cloruro di calcio sciolto in alcool. Si fece passare una corrente di cloro fino ad ottenere la soluzione limpida e giallognola e quindi si estrasse con etere. Dopo aver evaporato il solvente, rimase un liquido bruno di odore pungente di acido acetico, che diluito con acqua distillata lasciò depositare una sostanza biancastra che fu fatta cristallizzare dal benzolo.

Ottenni degli aghi bianchi fondenti a 184° che seccati nel vuoto su acido solforico dettero i seguenti numeri:

trov. %: Cl 44,82.
per $C_8H_6ONCl_3$ calc. : 44,66.

Il composto così ottenuto è la tricloroacetanilide già preparata da Beilstein e Kurbatow [9] avente gli atomi di cloro nella posizione 3.4.6 rispetto al gruppo ($NHCO.CH_3$).

4.Acetatomonomercurio m.jodoanilina.

Gr. 16 di acetato mercurico furono sciolti in una miscela di cc. 50 di acqua e di cc. 50 di alcool. Alla soluzione limpida ed acidificata leggermente con acido acetico fu aggiunta una soluzione di gr. 22 di m-jodoanilina in cc. 60 di alcool. Dopo aver lasciato digerire per 48 ore ho raccolto un precipitato che lavai più volte con alcool, e cristallizzai dall'alcool. Ottenni così una sostanza costituita da laminette biancastre fondenti a 176°.

Il composto così ottenuto, seccato nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 42,17; J 26,62.

per $C_8H_8O_2JHgN$ calc. : 41,92; 26,62.

La sostanza è insolubile in acqua, solubile in alcool a caldo e in acido acetico.

Idrato 4.monomercurio m.jodoanilina.

Gr. 5 di 4.acetatomonomercurio m.jodoanilina furono trattati con una soluzione al 50 % di soda caustica purissima e lasciati reagire per circa 24 ore. Aggiunsi quindi acqua distillata e filtrai e lavai il precipitato, che feci poi cristallizzare dall'alcool. Ottenni dei mammelloncini bianchi fondenti a 172°, solubili in alcool, poco solubili in etere caldo e freddo, insolubili in acqua.

Seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: Hg 45,58; J 28,89.

pes C_6H_6ONJHg calc. : 45,97; 29,19.

Joduro 4.monomercurio m.jodoanilina.

Feci reagire quantità equimolecolari, sciolte preventivamente e separatamente a caldo in poco alcool, di 4.acetatomonomercurio m.jodoanilina e di joduro di potassio e lasciai raffreddare. Ottenni una so-

[9] Loc. cit.

stanza bianca costituita da aghetti bianchi che fondono decomponendosi a 193° e che sono poco solubili in alcool e in etere. Seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 36,79; J 46,42.
per $C_6H_5NJ_2Hg$ calc. : 36,69; 46,60.

Acetilderivato del 4.acetatomonomercurio m.jodoanilina.

A gr. 3 circa di 4.acetatomonomercurio m.jodoanilina aggiunsi anidride acetica in lieve eccesso lasciando reagire per 24 ore. Ottenni una massa bianca sporca che filtrai, lavai con acqua distillata e cristallizzai dall'alcool. Ottenni dei mammelloncini bianchi, insolubili in acqua, solubili in acido acetico e in alcool, fondenti a 192°.

Seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti numeri:

trov. %: Hg 38,69; J 24,75.
per $C_{10}H_{10}O_3NJHg$ calc. : 38,53; 24,47.

Determinazione della posizione del gruppo acetomercurio.

Gr. 7 dell'acetilderivato sopradescritto furono spappolati in un mortaio con la quantità calcolata di jodio disciolta in una soluzione acquosa di joduro di potassio e lasciati digerire per 24 ore agitando di tanto in tanto.

Raccolsi la sostanza che feci cristallizzare da una miscela d'alcool e acqua ottenendo così dei magnifici fiocchi di aghi bianchi fondenti a 167°.

Seccati nel vuoto su acido solforico dettero all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: J 65,33.
per $C_8H_7OJ_2N$ calc. : 65,63.

Questa dijodoacetanilide, come è stato già detto, non è ancora nota.

2.4.6-Acetato trimercurico m.jodoanilina.

Gr. 32 di acetato mercurico vennero sciolti in 100 cc. di acqua distillata e a questa soluzione ben limpida e calda furono aggiunti gr. 22 di m.jodoanilina fusa. Si formò subito una resina di color giallo-

bruno che separai filtrando il liquido, e dalla soluzione limpida, lasciata in riposo 48 ore, si depositò un precipitato bianco colloidale che raccolsi su di un filtro e lavai ripetutamente con acqua. Allo scopo di purificarlo lo sospesi in acqua, lo sciolsi aggiungendo ammoniaca e acetato ammonico e filtrai la soluzione, che neutralizzai poi con acido acetico diluito. Ottenni così il composto puro che sottoposi per altre due volte alla stessa operazione. Esso fonde scomponendosi a 190° e seccato nel vuoto su acido solforico dette i seguenti numeri:

trov. %: Hg 60,17; J 12,38.
per $C_{12}H_{12}O_6NJHg_3$ calc. : 60,42; 12,70.

Queste ricerche saranno continuate.

Ai dottori Mimo Battisti e Luigi Rossetti che mi hanno aiutato nella parte sperimentale di questo lavoro, porgo i miei più sentiti ringraziamenti.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale della R. Università. Febbraio 1927.

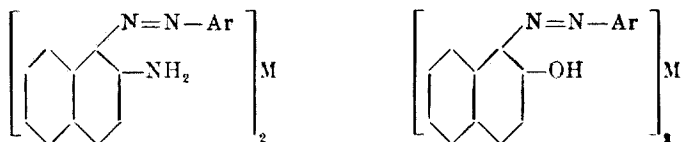
CRIPPA G. B. — Sulla conoscenza dei complessi metallici nella serie degli azoderivati.

I complessi metallici che si formano per collegamento di un atomo di rame, di nichel o di cobalto a due molecole di arilazo-β-naftilamina o di arilazo-β-naftolo e ai quali si perviene sia per azione del solfato ammoniacale del metallo sugli amino- od ossiazoderivati in sospensione alcoolica [1], sia facendo bollire le soluzioni in anilina o nitrobenzolo degli aminoazoderivati con polvere di nichel o di cobalto [2], mostrano, ove si tenga conto della natura della molecola organica, caratteri singolari che dovranno essere oggetto di studio se si vorrà trovare una configurazione strutturale da attribuire a questi corpi che risulti in armonia coi principi del Werner sulla coordinazione.

Restando per ora insoluta la questione, che probabilmente potrà essere chiarita cercando una analogia fra questi corpi e le così dette

(1) *G. Charrier* e *A Beretta*, Questa Gazzetta, 56, 889 (1926). (2) *G. B. Crippa*, Questa Gazzetta, 57, 20 (1927).

lacche metalliche dell'o-chinonossima [3] dove valenze primarie e secondarie formano anelli ciclici molto stabili, e in attesa che ricerche in corso abbiano a recare qualche contributo, mi attengo alle formule schematiche che possono essere rappresentate come segue:

$$\left[\begin{matrix} N{=}N{-}Ar \\ {-}NH_2 \end{matrix} \right]_2 M \qquad \left[\begin{matrix} N{=}N{-}Ar \\ {-}OH \end{matrix} \right]_2 M$$

rispettivamente per i complessi amino- ed ossiderivati e in cui Ar indica un radicale arilico e M l'atomo metallico (Cu, Ni, Co). Queste formule trovano una conferma nell'esame dei diversi derivati che sono descritti nella parte sperimentale.

Mi è sembrato opportuno studiare anzitutto la generalità dei metodi di preparazione sopra indicati e d'altra parte riscontrare, per certi riguardi in rapporto alle ricerche che faranno seguito, se la presenza di un alcossile legato al nucleo arilico avesse influenza in qualche modo sul processo di formazione dei complessi e sulle loro proprietà generali.

Le proprietà di questi corpi si possono riassumere nella stabilità agli alcali in grado tale che, anche per prolungata ebollizione del complesso in mezzo fortemente alcalino, non si riesce a distaccare il metallo trasportandolo allo stato di jone e inoltre nella facile reintegrabilità dell'azoderivato per azione degli acidi minerali diluiti e dell'acido acetico all'ebollizione e in taluni casi anche a freddo.

Queste proprietà si riscontrano anche nei diversi complessi ottenuti partendo dagli azoderivati che provengono dalla copulazione dei sali di anisildiazonio e fenetildiazonio con la β-naftilamina e col β-naftolo; il processo di formazione di questi complessi non è disturbato dalla presenza del metossile e dell'etossile.

Circa la scelta fra i due metodi noti giova osservare che i complessi derivanti dai fenilazonaftoli non si possono avere per azione diretta del metallo sull'azoderivato, ma vi si accede facilmente impiegando il solfato ammoniacale del metallo. Lo stesso si dica nel caso dei complessi aminocuprici dove il metodo da me descritto, che ha il vantaggio di portare a composti puri e cristallizzati, non è applicabile.

(3) *G. T. Morgan* e *J. D. Main Smith*, J. Chem. Soc., **119**, 704 (1921).

Quest'ultimo fatto, negativo, va posto in dipendenza all'azione catalitica che il rame in polvere esercita sulla chiusura del nucleo triazolico alla temperatura di ebollizione del solvente: anilina o nitrobenzolo.

Come ho altrove osservato ([1]) si verificano le condizioni adatte per la trasformazione pirogenica degli o aminoazocomposti in triazoli.

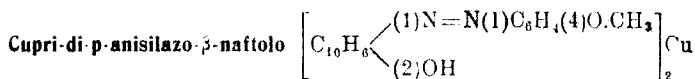
Non è valevole però pensare, come sembrerebbe logico, che la velocità di reazione del rame a passare nel complesso sia inferiore a quella con cui il complesso si trasforma in triazolo, ciò perchè questa ultima trasformazione, nelle date condizioni, ha luogo molto lentamente e quindi velocità ancora minore dovrebbe competere alla trasformazione del sistema azoderivato e rame nel corrispondente complesso, conclusione in contrasto con la velocità di formazione che mostrano i complessi del nichel e del cobalto con le arilazo-β-naftilamine e lo stesso complesso aminocuprico qualora si faccia uso del solfato di rame ammoniacale.

È presumibile, invece, che il complesso azoaminocuprico, alla temperatura a cui si opera, sia facilmente scindibile e che quindi abbia praticamente effetto soltanto il processo catalitico. Questa ipotesi è confortata dall'esperienza in quanto tutti i complessi finora preparati, sciolti in anilina, si scompongono parzialmente all'ebollizione, insistendo nella quale il processo pirogenico si sviluppa nella sua totalità.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con U. Martegani).

COMPLESSI ANISIL- E FENETIL-AZO-β-OSSINAFTALINICI.

Cupri-di-p-anisilazo-β-naftolo $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup (1)N=N(1)C_6H_4(4)O.CH_3 \\ \diagdown (2)OH\end{matrix}\right]_2 Cu$

Gr. 5 di p-anisilazo-β-naftolo si sciolgono all'ebollizione in 250 cc. di alcool e, previo raffreddamento, si aggiunge una soluzione di solfato di rame ammoniacale ottenuta sciogliendo gr. 15 di solfato di rame con 25 cc. di ammoniaca in 15 cc. di acqua. Si forma tosto un precipitato di color rosso bruno. Si fa bollire a ricadere su bagno maria un'ora,

([1]) Questa Gazzetta, 55, 706 (1925).

quindi si filtra a pompa a caldo; si lava ripetutamente con ammoniaca diluita, poi con alcool, etere e benzolo.

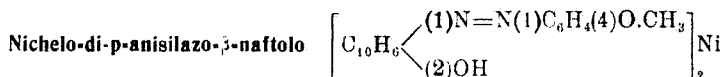
Il corpo ottenuto cristallizza dallo xilolo in una polvere di color seppia bruciata, costituita da microscopici aghi che si fondono a 271°.

trov. °/₀ : Cu 10,07.

per $C_{34}H_{28}O_4N_4Cu$ calc. : 10,26.

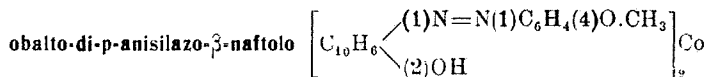
Stabile all'azione degli alcali, anche per prolungata ebollizione, questo complesso si scinde a freddo in presenza degli acidi minerali diluiti e dell'acido acetico, dando luogo al p-anisilazo-β-naftolo che si fonde a 137° secondo i dati forniti da G. Charrier e Ferreri ([5]); nel liquido, da cui si è separato l'azocomposto, è riscontrabile la presenza dell'jone ramico coi metodi ordinari d'analisi.

In modo analogo al caso descritto si ottengono i complessi che seguono, fra cui si perviene poco facilmente a quelli derivanti dal solfato cobaltoso, la purificazione dei quali presenta pure notevoli difficoltà. I corpi che vengono descritti mostrano caratteri comuni e cristallizzano dagli ordinari solventi organici nei quali però la solubilità dei complessi varia da termine a termine notevolmente.

Nichelo-di-p-anisilazo-β-naftolo $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N{=}N(1)C_6H_4(4)O.CH_3\\ \diagdown(2)OH\end{matrix}\right]_2 Ni$

Cristallizza dal toluolo in prismi allungati di color verde scurissimo a riflessi azzurri e si fonde a 279° in un liquido bruno.

trov. °/₀ : N 9,35 ; Ni 9,61.

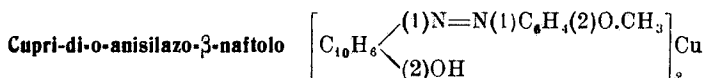
per $C_{34}H_{28}O_4N_4Ni$ calc. : 9,11 ; 9,54.

obalto-di-p-anisilazo-β-naftolo $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N{=}N(1)C_6H_4(4)O.CH_3\\ \diagdown(2)OH\end{matrix}\right]_2 Co$

Prismi di colore bruno scuro con riflessi verdi; p. f. 265°.

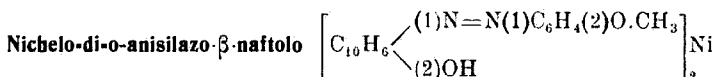
trov. °/₀ : Co 9,85.

per $C_{34}H_{28}O_4N_4Co$ calc. : 9,58.

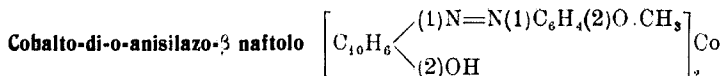
([5]) Questa Gazzetta, 41, II, 725 (1911).

Cupri-di-o-anisilazo-β-naftolo $\left[C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup (1)N{=}N(1)C_6H_4(2)O.CH_3 \\ \diagdown (2)OH \end{matrix} \right]_2 Cu$

Il prodotto grezzo della reazione si presenta in una massa a struttura cristallina costituita da microscopici prismi piatti di color verde a riflessi metallici. Cristallizzato dall'alcool: p. f. 225°.

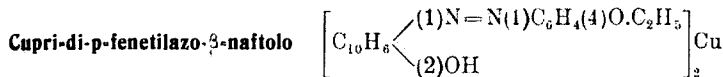
trov. %: Cu 10,11.
per $C_{34}H_{28}O_4N_4Cu$ calc. : 10,26.

Nichelo-di-o-anisilazo-β-naftolo $\left[C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup (1)N{=}N(1)C_6H_4(2)O.CH_3 \\ \diagdown (2)OH \end{matrix} \right]_2 Ni$

Cristalli verdi che si fondono a 300° decomponendosi.

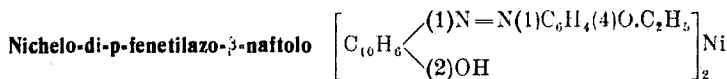
trov. %: Ni 9,72.
per $C_{34}H_{28}O_4N_4Ni$ calc. : 9.54.

Cobalto-di-o-anisilazo-β naftolo $\left[C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup (1)N{=}N(1)C_6H_4(2)O.CH_3 \\ \diagdown (2)OH \end{matrix} \right]_2 Co$

Cristalli di color verde scuro che si fondono decomponendosi a 254°.

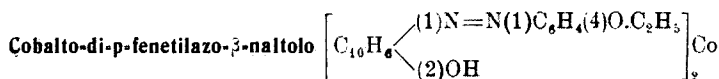
trov. %: Co 9,90.
per $C_{34}H_{28}O_4N_4Co$ calc. : 9,58.

Cupri-di-p-fenetilazo-β-naftolo $\left[C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup (1)N{=}N(1)C_6H_4(4)O.C_2H_5 \\ \diagdown (2)OH \end{matrix} \right]_2 Cu$

Cristallizzato dal toluolo si ha in una massa di color caffè-rosso; p. f. 267°.

trov. %: Cu 9,66.
per $C_{36}H_{32}O_4N_4Cu$ calc. : 9,81.

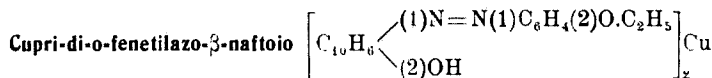
Nichelo-di-p-fenetilazo-β-naftolo $\left[C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup (1)N{=}N(1)C_6H_4(4)O.C_2H_5 \\ \diagdown (2)OH \end{matrix} \right]_2 Ni$

Minutissimi cristalli di color verde cupo che si fondono a 265°.

trov. %: Ni 9,15.
per $C_{36}H_{32}O_4N_4Ni$ calc. : 9,13.

Cobalto-di-p-fenetilazo-β-naftolo $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N=N(1)C_6H_4(4)O.C_2H_5\\ \diagdown(2)OH\end{matrix}\right]_2Co$

Il prodotto della reazione si presenta in una polvere bruna microcristallina; p. f. 224°.

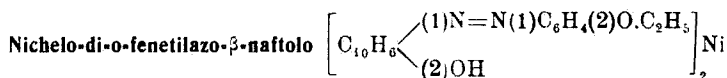
trov. %: Co 9,22.

per $C_{36}H_{32}O_4N_4Co$ calc. : 9,17.

Cupri-di-o-fenetilazo-β-naftoio $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N=N(1)C_6H_4(2)O.C_2H_5\\ \diagdown(2)OH\end{matrix}\right]_2Cu$

Dall'alcool si ha in prismetti di color verde scuro a riflessi metallici che si fondono a 219° in un liquido bruno.

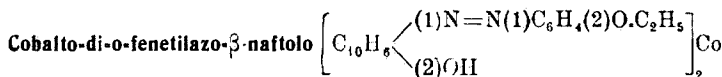
trov. %: Cu 9,61.

per $C_{36}H_{32}O_4N_4Cu$ calc. : 9,81.

Nichelo-di-o-fenetilazo-β-naftolo $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N=N(1)C_6H_4(2)O.C_2H_5\\ \diagdown(2)OH\end{matrix}\right]_2Ni$

Cristallizza senza difficoltà dal benzolo in tozzi prismetti brillanti di color verde oro che si fondono a 295°.

trov. %: Ni 9,17.

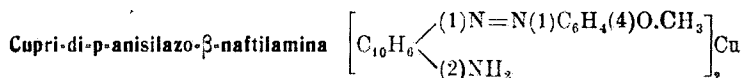
per $C_{36}H_{32}O_4N_4Ni$ calc. : 9,13.

Cobalto-di-o-fenetilazo-β-naftolo $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N=N(1)C_6H_4(2)O.C_2H_5\\ \diagdown(2)OH\end{matrix}\right]_2Co$

Cristallizza dal benzolo in prismetti verdi che si fondono a 253°.

trov. %: Co 9,48.

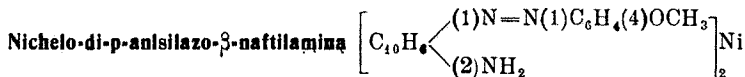
per $C_{36}H_{32}O_4N_4Co$ calc. : 9.17.

Complessi anisil- e fenetil-azo-β-naftilaminici.

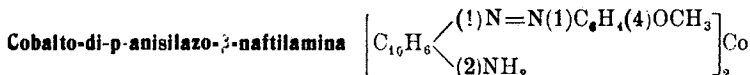
Cupri-di-p-anisilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup(1)N=N(1)C_6H_4(4)O.CH_3\\ \diagdown(2)NH_2\end{matrix}\right]_2Cu$

Cristallizza con discreta facilità in lunghi prismi bruni che si fondono a 157°.

trov. %: N 13,92; Cu 10,19.

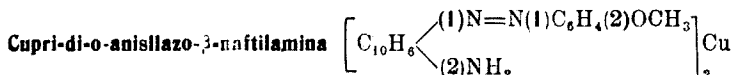
per $C_{34}H_{30}O_2N_6Cu$ calc. : 13,71; 10,27.

Nichelo-di-p-anisilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)N{=}N(1)C_6H_4(4)OCH_3\\(2)NH_2\end{matrix}\right.\right]_2 Ni$

Questo complesso (come altri della serie naftilaminica) venne preparato col seguente metodo: gr. 5 di p-anisilazo-β-naftilamina si sciolgono a caldo in cc. 40 di anilina; all'ebollizione si aggiungono gr. 3 di nichel finamente diviso e si protrae l'ebollizione per circa 50 minuti. Da questa soluzione filtrata a caldo, si separa per raffreddamento una massa cristallina che raccolta e lavata con alcool e etere si mostra di color verde intenso e che cristallizzata dallo xilolo o dal toluolo si ha in finissimi aghi ben formati che si fondono a 257°.

trov. %: Ni 9,56.
per $C_{34}H_{30}O_2N_6Ni$ calc. : 9,57.

Cobalto-di-p-anisilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)N{=}N(1)C_6H_4(4)OCH_3\\(2)NH_2\end{matrix}\right.\right]_2 Co$

Il complesso, ottenuto in modo analogo al precedente facendo uso del cobalto in polvere fina, si ha dallo xilolo in minuti cristalli di color bruno viola; p. f. 236°.

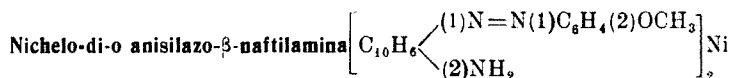
trov. %: Co 9,76.
per $C_{34}H_{30}O_2N_6Co$ calc. : 9,62.

Cupri-di-o-anisilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}(1)N{=}N(1)C_6H_4(2)OCH_3\\(2)NH_2\end{matrix}\right.\right]_2 Cu$

Ottenuto mediante impiego del solfato di cupriammoniaca e cristallizzato dallo xilolo o dal toluolo si ha in microscopici prismetti scuri con riflessi verdi; p. f. 170°.

trov. %: Cu 10,12.
per $C_{34}H_{30}O_2N_6Cu$ calc. : 10,27.

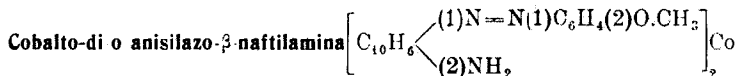
Per semplice azione dell'acido acetico a freddo si scinde per ridare l'aminoazoderivato di partenza, che cristallizzato dall'alcool, si fonde a 133° secondo i dati della letteratura [6].

[6] *Charrier* e *Ferreri*, Questa Gazzetta, 43, 230 (1913).

Nichelo-di-o anisilazo-β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup (1)N=N(1)C_6H_4(2)OCH_3 \\ \diagdown (2)NH_2\end{matrix}\right]_2 Ni$

Cristallizza in masse compatte di tozzi prismetti bruni che si fondono a 226-228°.

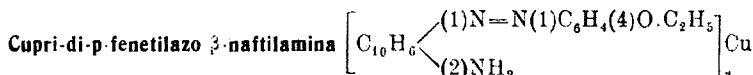
trov. % : Ni 9,42.

per $C_{34}H_{30}O_2N_6Ni$ calc. : 9,57.

Cobalto-di o anisilazo-β naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup (1)N=N(1)C_6H_4(2)O.CH_3 \\ \diagdown (2)NH_2\end{matrix}\right]_2 Co$

Minuti cristalli bruni che si fondono a 167°.

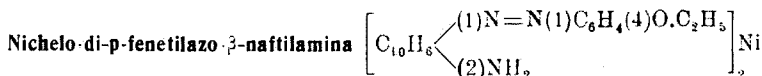
trov. % : Co 9,99.

per $C_{34}H_{30}O_2N_6Co$ calc. : 9,62.

Cupri-di-p fenetilazo β naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup (1)N=N(1)C_6H_4(4)O.C_2H_5 \\ \diagdown (2)NH_2\end{matrix}\right]_2 Cu$

Preparato dal solfato di cupriammoniaca si ottiene in una massa bruna microcristallina che si fonde a 186°.

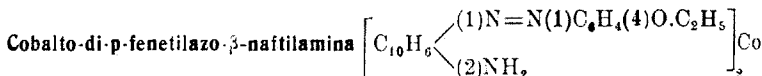
trov. % : Cu 9,72.

per $C_{34}H_{30}O_2N_6Cu$ calc. : 9,84.

Nichelo-di-p-fenetilazo β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup (1)N=N(1)C_6H_4(4)O.C_2H_5 \\ \diagdown (2)NH_2\end{matrix}\right]_2 Ni$

Si ottiene facilmente per azione diretta del metallo sull'azoderivato in soluzione di anilina. Cristalli prismatici di color verde che si fondono, previa contrazione, a 267°.

trov. % : Ni 9,11.

per $C_{36}H_{34}O_2N_6Ni$ calc. : 9,15.

Cobalto-di-p-fenetilazo β-naftilamina $\left[C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup (1)N=N(1)C_6H_4(4)O.C_2H_5 \\ \diagdown (2)NH_2\end{matrix}\right]_2 Co$

Preparato in modo analogo al precedente si ha in prismetti allungati di colore bruno che fondono a 212°.

trov. % : Co 9,12.

per $C_{36}H_{34}O_2N_6Co$ calc. : 9,20.

Pavia. Istituto di Chimica Generale della R. Università.

MINUNNI Gaetano. — I prodotti di ossidazione degli aldeidrazoni aromatici e le loro trasposizioni molecolari.

Le ricerche sull'ossidazione dei fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche, da me iniziate nel 1892 nell'Istituto Chimico della R. Università di Palermo, intensificate nel quinquennio 1895-1899 e rimaste poi per parecchi anni interrotte per motivi indipendenti dalla mia volontà [1], sono state ora riprese ed estese anche ad altri gruppi di composti idrazinici Come primo frutto della rinnovata attività in questo campo pubblico nella Nota seguente, insieme al Dott. S. D'Urso, i risultati conseguiti nello studio dell'ossidazione dei p-tolilidrazoni di talune aldeidi aromatiche.

Dopo la pubblicazione dei miei lavori altri chimici, in Italia e fuori, dedicarono per parecchi anni la loro attività sperimentale allo studio dei prodotti di ossidazione degl'idrazoni, allargando in modo notevole le nostre conoscenze su questi composti che, specialmente per le loro sorprendenti trasposizioni molecolari, messe in luce dalle mie esperienze, costituiscono uno dei gruppi più interessanti della Chimica organica. Sull'argomento venne così creata, in un trentennio di assiduo

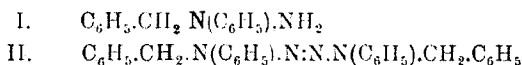
(1) Questi motivi si devono ricercare unicamente nelle misere condizioni, in cui trovavasi questo Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica, quando, ventidue anni or sono, ne assunsi la direzione. La biblioteca del Laboratorio esisteva allora, si può dire, soltanto di nome, perchè, oltre la collezione di questa Gazzetta, non conteneva che pochi trattati antiquati; scarsissimo era il materiale didattico e scientifico, insufficiente il mobilio e quasi vuoti trovavansi gli scaffali della collezione dei prodotti. Considerai come mio primo e preciso dovere mutare questo stato di cose sopratutto nell'interesse dell'insegnamento; ma per raggiungere lo scopo fui costretto interrompere la mia attività sperimentale, perchè assai scarsi erano i proventi dell'Istituto ed insoddisfatte rimasero per lungo tempo le richieste di adeguati fondi straordinari; con le economie in tal modo realizzate fu possibile migliorare a poco a poco le condizioni del Laboratorio. Ma sopraggiunsero poi gli anni della guerra e dell'immediato dopo-guerra, durante i quali, per le ben note ragioni, si arrestò in quasi tutti gli Istituti universitari l'attività scientifica che in questo Laboratorio fu possibile riprendere soltanto dopo che gli furono messi a disposizione i modesti fondi straordinari assegnati in base al Decreto L. 27 novembre 1917, n. 2068. Ulteriori e ben più larghi mezzi sono però oggi necessari per mettere i nostri Istituti in quella efficienza didattica e scientifica che i supremi interessi della Nazione, in pace ed in guerra, imperiosamente reclamano.

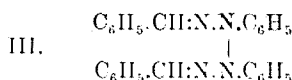
lavoro, una letteratura molto ricca, sulla quale non è oggi facile orientarsi. Pertanto ho creduto opportuno, nell'interesse degli studiosi, raccogliere, coordinare convenientemente ed esporre colla massima brevità i risultati più importanti finora conseguiti. Al non facile compito è dedicata questa Nota sintetica che vale anche come introduzione generale ai nuovi lavori che verranno in seguito pubblicati.

I. – Cenno storico.

La proprietà dei fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche di trasformarsi per ossidazione in composti ben cristallizzati fu osservata per la prima volta in occasione di uno studio sull'ossidazione dell'α-benzilfenilidrazina (I), per la quale era stato trovato ([2]) un nuovo metodo di preparazione molto pratico consistente nel riscaldare a 115-120°, senza solvente, un miscuglio di fenilidrazina e cloruro di benzile. Ora, essendo stato sottoposto all'azione dell'ossido giallo di mercurio un campione di α-benzilfenilidrazina inquinato di benzalfenilidrazone, si ottenne, insieme al tetrazone (II) derivante dalla idrazina secondaria, una piccola quantità di sostanza gialla ben cristallizzata fusibile verso 175° con decomposizione. Si trovò ([3]) che la stessa sostanza si formava

I. $C_6H_5.CH_2\,N(C_6H_5).NH_2$

II. $C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).N{:}N.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$

per azione dell'ossido di mercurio sul benzalfenilidrazone e avendo l'analisi condotto alla formula empirica $C_{26}H_{22}N_4$, venne fin d'allora assegnata al composto la formula di struttura seguente (III):

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH{:}N.N.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.CH{:}N.N.C_6H_5 \end{array}$$

Circa un anno dopo H. v. Pechmann, senza fare alcun cenno delle mie suaccennate esperienze, comunicò ([4]) che, facendo agire il nitrito di amile sul benzalfenilidrazone in soluzione eterea, aveva ottenuto un composto $C_{26}H_{22}N_4$ che egli chiamò ([5]) *dibenzal-difenil-idrotetrazone*,

([2]) *Minunni*, questa Gazzetta, **22**, II, 217 (1892). ([3]) *Minunni*, l. c., 227. ([4]) Ber., **26**, 1045 (1893). ([5]) Ber., **27**, 2920 (1894).

assegnandogli la stessa formula di struttura da me presa in considerazione per il corpo ottenuto con ossido giallo di mercurio. Le due sostanze erano realmente identiche fra di loro, ma il lavoro di v. Pechmann, come dimostrarono le mie ulteriori ricerche, non dava un quadro esatto e completo dell'andamento della reazione e delle proprietà dei prodotti che in essa si generano. Risultò infatti che l'idrotetrazone suaccennato non è l'unico prodotto della reazione fra il nitrito di amile ed il benzalfenilidrazone; insieme all'idrotetrazone, e in quantità più rilevante, si forma un composto isomero, da me chiamato *deidrobenzal fenilidrazone*; fu anche constatata la formazione di piccole quantità di un composto ossigenato. Errato era inoltre il punto di fusione 190° assegnato all'idrotetrazone da v. Pechmann, al quale sfuggì l'importante proprietà di detto composto di trasformarsi, nel momento della fusione, nel deidroidrazone isomero ([6]).

Nei lavori successivi da me pubblicati in questa Gazzetta, in parte insieme a E. Rap, G. Ortoleva e C. Carta-Satta, furono studiate le proprietà e le trasformazioni reciproche dei prodotti di ossidazione del benzalfenilidrazone e venne anche chiarita la loro costituzione chimica. I fatti osservati servirono poi di guida nello studio dell' azione del nitrito di amile sui fenilidrazoni di parecchie altre aldeidi aromatiche ([7]).

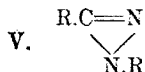
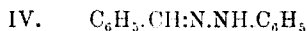
([6]) Parecchi altri chimici stranieri ebbero in seguito occasione di determinare il punto di fusione del dibenzal-difenil-idrotetrazone e trovarono punti oscillanti fra 186° e 190°. Ma nella mia seconda nota sull'argomento (questa Gazzetta, **26**, I, 441-456 [1896]) comunicai che l'idrotetrazone, immerso in un bagno precedentemente riscaldato a circa 200°, fonde a 180° con sviluppo di gas e viene lanciato con violenza nella parte superiore del tubicino, ove immediatamente si risolidifica, trasformandosi, come sopra è detto, nel deidroidrazone che allo stato puro fonde senza decomporsi a 198-200° oppure a 205° secondo la rapidità del riscaldamento. Feci inoltre rilevare che, se l'idrotetrazone viene riscaldato lentamente, la trasformazione nell'isomero avviene egualmente fra 175-180°, ma non è, di regola, preceduta dalla fusione, anzi l'alterazione che in queste condizioni di esperienza subisce la massa nel momento, in cui ha luogo la trasposizione molecolare, è appena visibile. Continuando a riscaldare si osserva fusione completa fra 185° e 190°, ma questo non è il punto di fusione dell'idrotetrazone, si tratta invece della temperatura, alla quale il deidrobenzal-fenilidrazone, generatosi per isomerizzazione, fonde allo stato grezzo. Questi dati sperimentali furono pienamente confermati da *G. Ortoleva* (questa Gazzetta, **33**, II, 51-60 [1903]) e da *Ciusa* e *Vecchiotti* (questa Gazzetta, **46**, I, 240-248 [1916]). Le mie ricerche dimostrarono in seguito che l'isomerizzazione per azione del calore è una proprietà generale degl'idrotetrazoni (v. avanti Cap. IV). ([7]) Dei composti ottenuti dai singoli idrazoni si fa particolare menzione nella nota seguente pag. 527.

Notevoli contributi alla conoscenza dei fenomeni di ossidazione degli aldeidrazoni vennero in seguito forniti da H. Ingle e H. H. Mann, H. Biltz, E. Bamberger, H. Stobbe, M. Busch, R. Ciusa ed M. Bergmann. Dei risultati più importanti ottenuti dai sullodati studiosi, insieme ai loro collaboratori, si dirà brevemente nei vari capitoli di questa Nota.

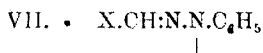
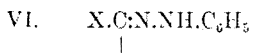
II. - Il meccanismo dell'ossidazione e le isomerie dei prodotti che in essa si generano.

I fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche, come si rileva dalla formula del benzalfenilidrazone (IV), primo termine della serie, contengono due atomi d'idrogeno eliminabili per azione degli ossidanti, cioè l'idrogeno metinico del residuo aldeidico e l'idrogeno immidico del residuo idrazinico. La eliminazione contemporanea di questi due atomi d'idrogeno da una sola molecola di aldeidrazone condurrebbe a composti contenenti il nucleo eterociclico V, cioè a derivati del cosidetto *isodiazometano*.

IV. $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5$

V. R.C═N — N.R (anello: R.C═N, entrambi legati a N.R)

Ma questa reazione, teoreticamente possibile, non si è verificata in nessuna delle numerose esperienze di ossidazione eseguite sopra molti idrazoni con reagenti di varia natura. I composti finora ottenuti, prescindendo da quelli ossigenati, cui si accennerà in seguito, si generano sempre per unione di due molecole di aldeidrazone, ciascuna delle quali cede nella reazione uno dei due atomi di idrogeno suaccennati. In molti casi si è inoltre constatato, che lo stesso idrazone, secondo le condizioni dell'esperienza, fornisce tre prodotti di ossidazione isomeri a costituzione differente. Ora, dai modi di formazione e dal comportamento chimico di questi isomeri risulta che in ciascuno di essi è contenuta una catena aperta a quattro atomi di azoto e due atomi di carbonio e che la loro isomeria è appunto dovuta alla diversa struttura di dette catene, le quali si generano in seguito all'unione dei due residui idrazonici VI e VII. Per un tale concatenamento la teoria pre-

VI. $X.C:N.NH.C_6H_5$ (valenza libera sul C)

VII. $X.CH:N.N.C_6H_5$ (valenza libera sul N)

vede i tre casi seguenti, che sono stati sperimentalmente realizzati:

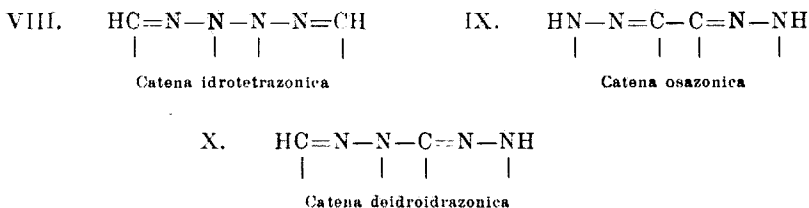
1) Nell'unione dei due residui si saldano fra di loro i due atomi di azoto dei due gruppi immidici delle due molecole di idrazone che entrano in reazione e allora si costituisce la catena VIII; i composti che ne risultano si possono considerare come derivati del tetrazano ($H_2N.NH.NH.NH_2$), non ancora conosciuto; ad essi è stato assegnato il nome di *idrotetrazoni*.

2) L'unione dei due residui VI e VII avviene per mezzo degli atomi di carbonio metinici delle due molecole di idrazone; i composti che si generano, contengono la catena IX e sono identici agli *osazoni* derivanti dai rispettivi α-dichetoni aromatici, R.CO.CO.R'.

3) Nell'unione dei residui l'azoto immidico di una molecola di idrazone si salda al carbonio metinico dell'altra molecola con formazione di composti contenenti la catena X e costituenti il gruppo dei *deidroidrazoni*.

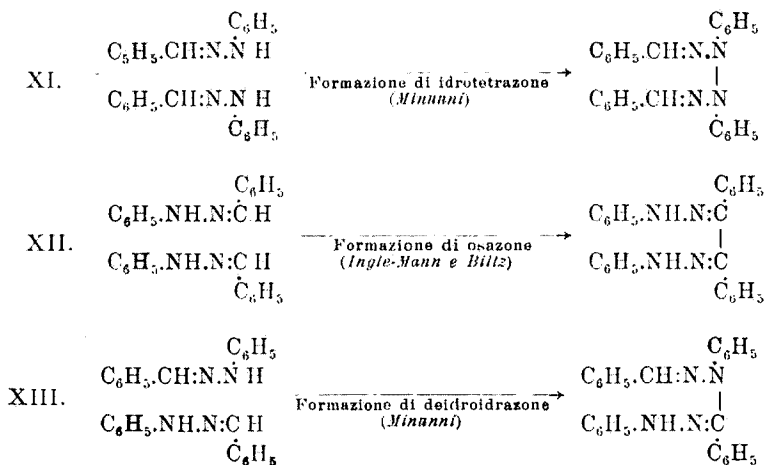
VIII.
$$\begin{array}{cccccc} \mathrm{HC}= & \mathrm{N}- & \mathrm{N}- & \mathrm{N}- & \mathrm{N}= & \mathrm{CH} \\ | & & | & | & & | \end{array}$$
Catena idrotetrazonica

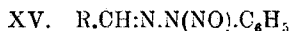
IX.
$$\begin{array}{cccccc} \mathrm{HN}- & \mathrm{N}= & \mathrm{C}- & \mathrm{C}= & \mathrm{N}- & \mathrm{NH} \\ | & & | & | & & | \end{array}$$
Catena osazonica

X.
$$\begin{array}{cccccc} \mathrm{HC}= & \mathrm{N}- & \mathrm{N}- & \mathrm{C}= & \mathrm{N}- & \mathrm{NH} \\ | & & | & | & & | \end{array}$$
Catena deidroidrazonica

Gli schemi seguenti XI, XII e XIII che rappresentano le trasformazioni del benzalfenilidrazone, rendono ancor più evidenti le tre reazioni che avvengono nell'ossidazione degli aldeidrazoni aromatici:

XI.
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5.CH{:}N.\dot{N}\,H \\ C_6H_5.CH{:}N.N\,H \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}_6H_5 \end{array} \xrightarrow[\text{(Minunni)}]{\text{Formazione di idrotetrazone}} \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5.CH{:}N.\dot{N} \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.CH{:}N.N \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}_6H_5 \end{array}$$

XII.
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N{:}\dot{C}\,H \\ C_6H_5.NH.N{:}C\,H \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}_6H_5 \end{array} \xrightarrow[\text{(Ingle-Mann e Biltz)}]{\text{Formazione di osazone}} \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5.NH.N{:}\dot{C} \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.NH.N{:}C \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}_6H_5 \end{array}$$

XIII.
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5.CH{:}N.\dot{N}\,H \\ C_6H_5.NH.N{:}C\,H \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}_6H_5 \end{array} \xrightarrow[\text{(Minunni)}]{\text{Formazione di deidroidrazone}} \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5.CH{:}N.\dot{N} \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.NH.N{:}C \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}_6H_5 \end{array}$$

Anche Bamberger spiega la formazione dei prodotti di ossidazione isomeri mediante il concatenamento dei suindicati sistemi non saturi (VI e VII), che egli però fa derivare non dagl'idrazoni, bensì dai loro nitroso-derivati poco stabili, basandosi sul fatto che questi composti (XIV o XV), da lui isolati in qualche caso [8] allo stato puro, si trasformano con grande facilità in idrotetrazoni e in deidroidrazoni. Bamberger ammette che la reazione col nitrito di amile conduca sempre

XIV. $R.C(NO):N.NH.C_6H_5$ — Formula di Bamberger

XV. $R.CH:N.N(NO).C_6H_5$ — Formula di Busch [9]

in una prima fase ai nitroso-idrazoni, i quali per azione del calore si scinderebbero in NO e nel sistema non saturo VI; in successive fasi della reazione questo residuo subirebbe poi le trasformazioni seguenti:

a) polimerizzazione con formazione dell'osazone di un α-dichetone aromatico (chema XII);

b) isomerizzazione *completa* nel residuo VII, che, polimerizzandosi, formerebbe l'idrotetrazone (schema XI);

c) isomerizzazione *parziale* e successiva formazione del deidroidrazone (schema XIII) per concatenamento dei due residui VI e VII fra di loro.

L'ipotesi di Bamberger è senza dubbio molto ingegnosa, ma non abbraccia il complesso dei fatti finora noti, dapoichè, se può essere applicata alle ossidazioni che avvengono in presenza di nitrito di amile, non è in grado di spiegare la genesi degl'isomeri sopra menzionati in quelle numerose reazioni, nelle quali, per la natura degli ossidanti impiegati (v. capitolo seguente), non è possibile la formazione di nitroso-derivati. Secondo il mio modo di vedere è invece possibile darci ragione di tutti i fatti riguardanti la trasformazione degli aldeidrazoni in prodotti di ossidazione isomeri, ammettendo che l'idrazone, senza trasformarsi in prodotti intermedi, perda per azione dell'ossidante l'idrogeno immidico e quello metinico e che i residui non saturi risultanti si saldino senz'altro tra di loro nei modi sopra indicati (schemi XI, XII e XIII). Se l'ossidante, in dipendenza delle condizioni dell'esperienza e della natura dei corpi che entrano in reazione, dirige la sua azione sul solo idrogeno immidico, si ha formazione di idrotetrazone per la

[8] *Bamberger* e *Pemsel*, Ber., 36, 57-84; 92-101; 347-358; 359-374 (1903).
[9] *Busch* e *Kunder*. Ber., 49, 317-334 (1916); v. pure *Busch* e *Schäffner*, Ber., 56, 1612-1616 (1923).

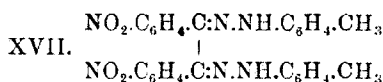
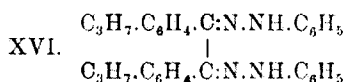
unione del residuo VII (v. sopra) con sè stesso (polimerizzazione). Se invece si elimina soltanto l'idrogeno metinico, si forma il solo osazone per effetto della polimerizzazione del residuo VI. Se poi i due atomi d'idrogeno vengono entrambi eliminati nella stessa reazione, i due sistemi non saturi (VI e VII) che ne risultano, possono non soltanto subire contemporaneamente, ciascuno per proprio conto, la polimerizzazione, ma anche saldarsi l'uno con l'altro; si genera allora, come in molti casi è stato sperimentalmente constatato, un miscuglio di prodotti di ossidazione isomeri [10].

Relativamente al numero degl'isomeri conosciuti è bene aggiungere sin da ora i seguenti rilievi a quanto è stato precedentemente esposto. Tutti e tre i gruppi di composti isomeri sopra menzionati, cioè gl'idrotetrazoni, i deidroidrazoni e gli osazoni si possono ottenere direttamente dagli aldeidrazoni per ossidazione con reagenti di varia natura (v. capitolo seguente). I deidroidrazoni sono stati da me ottenuti anche dagl'idrotetrazoni per isomerizzazione [11], la quale in altre condizioni di esperienza mi ha fornito in certi casi anche osazoni [12]. Ma le mie ricerche hanno messo in luce un altro fatto teoreticamente interessante; hanno cioè dimostrato che i composti che si formano nella isomerizzazione degli idrotetrazoni per azione del calore non sono sempre identici ai deidroidrazoni che si generano nell'ossidazione dei rispettivi aldeidrazoni; a tali composti venne da me assegnato il nome di *isodeidroidrazoni*.

Questa nuova isomeria è stata finora constatata per i prodotti di ossidazione dei fenilidrazoni dell'aldeide m-nitrobenzoica e del cuminolo e per quelli del p-tolilidrazone dell'aldeide m-nitrobenzoica. Degli isodeidroidrazoni, sostanze poco accessibili, non ho potuto ancora studiare il comportamento chimico ed ignota è pertanto la loro costituzione. È probabile che questi composti appartengano al gruppo degli osazoni di α-dichetoni; ma i fatti finora noti dimostrano che essi non sono nè α-osazoni, nè β osazoni. Non possono essere considerati come α-osazoni, perchè questi corpi per azione del calore si trasformano nei β-derivati,

[10] Sulla formazione di radicali azotati liberi nell'ossidazione di composti idrazinici cfr. i lavori di *St. Goldschmidt* e collaboratori, Ber., 55, 616-628 e 628-643 (1922); Ann., 437, 194-226 (1924). [11] Questa Gazzetta, 26, I, 441-456 (1896); 27, II, 215-235 (1897); 29, II, 420-434 (1899); v. pure nota seguente sull'ossidazione dei p-tolilidrazoni (pag. 528-529). [12] Questa Gazzetta, 27, II, 277-292 (1897); 29, II, 420-434 (1899) e nota seguente sull'ossidazione dei p-tolilidrazoni; v. pure *Ingle* e *Mann*, Chem. News, 71, 279-280; J. Chem. Soc., 67, 606-616; Chem. Zentr., 1895, II, 223 e 398.

mentre gl'isodeidroidrazoni, come ho già fatto rilevare, si generano per riscaldamento degl'idrotetrazoni a temperature elevate. La possibilità che i composti in questione siano β-osazoni, si deve anche escludere, perchè, come dimostrano i punti di fusione, l'isodeidroidrazone ottenuto dal dicuminal-difenil-idrotetrazone (p. f. 215-219°) e quello che si genera dal di-m-nitrobenzal-di-p-tolil-idrotetrazone (p. f 230°), sono differenti ([13]) dai corrispondenti β-osazoni del cuminile (XVI) e del m-nitrobenzile (XVII) che fondono rispettivamente a 253° e a 251°.

$$\text{XVI.}\quad \begin{array}{c} C_3H_7.C_6H_4.C{:}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ C_3H_7.C_6H_4.C{:}N.NH.C_6H_5 \end{array} \qquad \text{XVII.}\quad \begin{array}{c} NO_2.C_6H_4.C{:}N.NH.C_6H_4.CH_3 \\ | \\ NO_2.C_6H_4.C{:}N.NH.C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

Allo stato delle nostre conoscenze non rimane pertanto per gl'isodeidroidrazoni che l'ipotesi che essi costituiscano il terzo gruppo di osazoni finora sconosciuto, quello cioè dei γ-osazoni, i quali corrispondono alle ben note γ-diossime, e la cui esistenza è molto probabile data la evidente analogia fra l'isomeria degli osazoni e quella delle diossime degli α-dichetoni.

III. – L'azione dei vari ossidanti sugli aldeidrazoni.

Nelle esperienze di ossidazione finora eseguite sono stati impiegati i seguenti reagenti: ossido giallo di mercurio (Minunni); nitrito di amile da solo e in presenza di etilato sodico o piridina (v. Pechmann, Minunni, Bamberger, Busch); iodio in presenza di etilato sodico o piridina (Ingle e Mann, Bamberger, Ortoleva); aria atmosferica in presenza di liquidi idroalcoolici alcalini (Biltz); aria col concorso della luce in soluzione alcoolica neutra o acida (Stobbe); ossigeno in presenza di idrocarburi o di solo alcool (Busch); permanganato in ambiente alcalino (Ciusa); acido perbenzoico (Bergmann).

Passiamo rapidamente in rassegna i risultati finora conseguiti con i singoli ossidanti.

1. – *Ossido giallo di mercurio.* — E' il primo reagente impiegato nell'ossidazione degl'idrazoni delle aldeidi aromatiche ([14]); venne però presto sostituito dal nitrito di amile che conduce agli stessi prodotti,

([13]) *Minunni*, questa Gazzetta, **27**, II, 215-235 (1897); *Biltz* e *Wienands*, **Ann.**, **308**, 1-17 (1899); v. pure nota seguente sull'ossidazione dei **p-tolilidrazoni, pag.** 535.
([14]) Citati N. 2 e 3 pag. 506.

dà migliori rendimenti, agisce più rapidamente e permette di lavorare con maggiore quantità di sostanza. Per la sua azione blanda l'ossido di mercurio si applica con vantaggio nelle ossidazioni degl'idrazoni di aldeidi con catena laterale non satura, più sensibili, come è noto, alla azione degli ossidanti. Infatti l'idrazone dell'aldeide cinnamica, mentre reagisce con violenza col nitrito di amile, trasformandosi in sostanze resinose, fornisce con ossido di mercurio, sebbene con scarso rendimento, un prodotto di ossidazione cristallino ([15]).

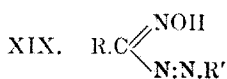
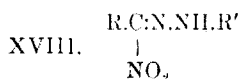
Nelle ossidazioni con ossido di mercurio si ottengono, secondo la natura dei prodotti impiegati e le condizioni dell'esperienza, o idrotetrazoni o deidroidrazoni o miscugli di questi composti ([16]). Per esempio il benzal-fenilidrazone fornisce in soluzione cloroformica concentrata un miscuglio di deidroidrazone (prodotto principale) e di idrotetrazone; operando invece in soluzione più diluita oppure in soluzione eterea, si ottiene soltanto il deidroidrazone. Se si impiega come solvente l'etere, la reazione è più netta e fornisce minore quantità di prodotti resinosi, perchè si può operare a temperatura ordinaria. Col cloroformio è invece necessario riscaldare la massa a b. m. a ricadere per parecchie ore, il che provoca un intenso imbrunimento del liquido. Quando si forma un miscuglio, l'idrotetrazone, meno solubile, si separa spesso spontaneamente dal liquido originario dopo alcune ore di riposo; concentrando il filtrato, si ottiene il deidroidrazone più solubile.

2. - *Nitrito di amile.* — È l'ossidante comunemente usato per la preparazione degl'idrotetrazoni e dei deidroidrazoni, che si formano sempre o isolatamente o insieme, quando si fa agire il nitrito sulla soluzione eterea dell'idrazone a blando calore ([17]). Per la preparazione di questi isomeri si sospende una parte d'idrazone in circa 10 parti in peso di etere anidro ed esente di alcool, si aggiunge il nitrito di amile in quantità eguale a quella dell'idrazone e si riscalda a ricadere all'ebollizione per tre o quattro ore. Passato in soluzione l'idrazone, incomincia di regola a separarsi durante l'ebollizione un prodotto cristallino che è costituito da solo idrotetrazone, quando il deidroidrazone si scioglie bene nell'etere,

([15]) *Minunni* e *Ortoleva*, questa Gazzetta, **29**, II, 434-436 (1899); v. pure nota seguente, pag. 527. ([16]) *Minunni* e *Rap*, questa Gazzetta, **26**, I, 441-456 (1896); *Minunni*, questa Gazzetta, **29**, II, 420-434 (1899). ([17]) v. *Pechmann*, Ber., **26**, 1045 (1893). *Minunni* e *Rap*, questa Gazzetta, **26**, I, 441-456 (1896). *Minunni*, questa Gazzetta, **27**, II, 215-235, 244-262, 277-292 (1897); **29**, II, 420-434 (1899). *Minunni* e *Ortoleva*, questa Gazzetta, **29**, II, 434-436 (1899). *Minunni* e *Carta-Satta*, questa Gazzetta, **29**, II, 437-443 (1899). *Biltz*, Ann., **305**, 165-187 (1899). *Bamberger* e *Pemsel*, citato N. 8, pag. 510.

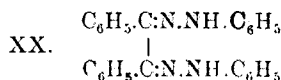
oppure da un miscuglio dei due corpi, quando entrambi sono poco solubili anche a caldo. In quest'ultimo caso la separazione si fa ordinariamente mediante cristallizzazione frazionata, che però presenta spesso delle difficoltà, perchè le solubilità dei corpi costituenti i miscugli si differenziano di poco; nel trattamento di questi miscugli s'impiega il benzolo o l'alcool a caldo, oppure si dibatte la massa con cloroformio, quando uno dei due isomeri vi si scioglie bene anche a freddo. In certi casi dalla soluzione eterea bollente non si separa nulla durante la reazione; si lascia allora il liquido originario in riposo e se non si verifica cristallizzazione spontanea nemmeno dopo due o tre giorni, si concentra la soluzione eterea a b. m. e si separa il miscuglio dei prodotti nel modo suindicato. Per la purificazione degl'idrotetrazoni s'impiega il benzolo bollente, da cui cristallizzano rapidamente, per i deidroidrazoni si ricorre ordinariamente ad un miscuglio bollente di alcool e benzolo. Prima della cristallizzazione è utile talvolta riscaldare all'ebollizione il composto da purificare con un solvente capace di sciogliere soltanto le impurezze; a tale scopo si presta bene l'alcool. Prodotti di ossidazione secondari, di natura ancora sconosciuta, sono stati in qualche caso isolati con trattamenti speciali, per i quali rimandiamo il lettore alle memorie originali ([18]).

In altro senso procede la reazione, quando a 0° oppure a temperatura ordinaria (15-20°) si fa agire il nitrito di amile sugli aldeidrazoni in presenza di alcool assoluto o di acido acetico glaciale ([19]). In tali condizioni gl'idrazoni di talune aldeidi forniscono i *nitroso-derivati*, di cui è stata fatta menzione a pag. 510. Questi nitroso-idrazoni, che già a blando calore (con etere bollente) sdoppiano NO, generando, come si è detto, idrotetrazoni e deidroidrazoni, si trasformano per azione ulteriore del nitrito di amile o dei gas nitrosi (da acido nitrico ed anidride arseniosa) in *nitro-aldeidrazoni (aril-nitro-formaldeidrazoni)* (XVIII) che in determinate condizioni di esperienza si possono anche ottenere direttamente dagl'idrazoni per azione degli stessi reagenti ([20]). Interessante è poi la trasformazione dei nitroso-aldeidrazoni in *aril-azo-aldossime* (XIX) per trasposizione molecolare, che ha luogo per azione del-

$$\text{XVIII.}\quad \begin{array}{c}\text{R.C:N.NH.R'}\\ |\\ NO_2\end{array} \qquad\qquad \text{XIX.}\quad \text{R.C}\begin{array}{l}\diagup\text{NOH}\\ \diagdown\text{N:N.R'}\end{array}$$

([18]) *Bamberger* e *Pemsel*, Ber., 36, 57-84; 92-101 (1903). ***Minunni***, questa Gazzetta, 34, II, 276-280 (1904). ([19]) Citati N. 8 e 9, pag. 510. ([20]) *Bamberger* e *Grob*, Ber., 34, 2017-2023 (1901). *Bamberger* e *Pemsel*, Ber., 36, 57-84 e 347-358 (1903).

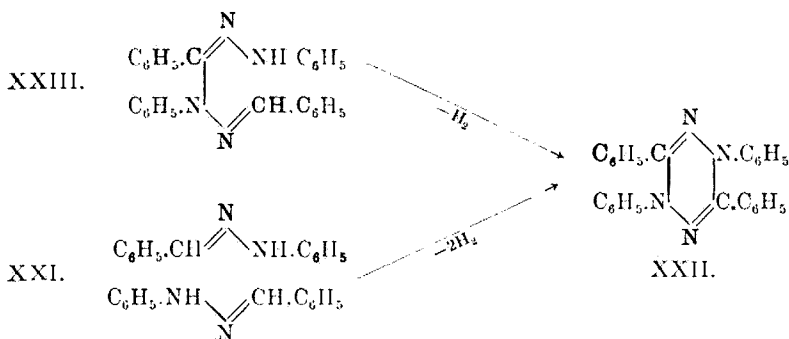
l'etilato sodico o della piridina e talvolta anche spontaneamente ([21]). Queste azo-aldossime, a differenza dei nitroso-derivati, sono molto stabili e si sciolgono negli alcali; come prodotti principali esse si formano anche nell'azione del nitrito di amile sugli aldeidrazoni in presenza dei suddetti agenti alcalini ([22]) e vennero inoltre ottenuti da Bamberger ([23]) per azione del diazometano sui nitro-aldeidrazoni sopra menzionati.

3. - *Iodio.* — Fu impiegato per la prima volta da Ingle e Mann ([24]) i quali, operando a temperatura ordinaria in soluzione eterea ed in presenza di etilato sodico, ottennero dal benzalfenilidrazone, insieme al dibenzal-difenil-idrotetrazone, l'α-osazone del benzile (XX), fusibile

$$\text{XX.}\quad \begin{matrix} C_6H_5.C:N.NH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C:N.NH.C_6H_5 \end{matrix}$$

a 208° (210° [[25]], 205-210°, 214-215° e 218° secondo la rapidità del riscaldamento [[26]]). Oltre questi corpi Bamberger e Grob (l. c.) isolarono dal prodotto dell'azione dello iodio sul benzalfenilidrazone (XXI) la tetrafenil-tetrazolina (XXII) che essi ottennero anche per ossidazione del mio deidrobenzal-fenilidrazone (XXIII) con iodio ed etilato sodico.

XXIII. $C_6H_5.C(=N-NH.C_6H_5)$ / $C_6H_5.N-N=CH.C_6H_5$ (anello: $C_6H_5.C{\diagup\!\!\!\!\diagup}N{\diagdown}NH\,C_6H_5$; $C_6H_5.N{\diagdown}N{\diagup\!\!\!\!\diagup}CH.C_6H_5$) —($-H_2$)→ XXII

XXI. $C_6H_5.CH{\diagup\!\!\!\!\diagup}N{\diagdown}NH.C_6H_5$; $C_6H_5.NH{\diagdown}N{\diagup\!\!\!\!\diagup}CH.C_6H_5$ —($-2H_2$)→ XXII

XXII. $C_6H_5.C{\diagup\!\!\!\!\diagup}N{\diagdown}N.C_6H_5$; $C_6H_5.N{\diagdown}N{\diagup\!\!\!\!\diagup}C.C_6H_5$

Ortoleva ([27]), aggiungendo iodio a piccole porzioni alla soluzione piridica del benzalfenilidrazone addizionata di un po' d'alcool e riscaldata a b. m., ottenne, insieme al dibenzal-difenil-idrotetrazone e al

([21]) *Bamberger* e *Pemsel*, Ber., 36, 57-84 (1903). ([22]) *Bamberger* e *Pemsel*, l. c. ([23]) Ber., 36, 90-91 (1903). ([24]) Citato N. 12, pag. 511. ([25]) *Biltz*, Ann., 305, 165-187 (1899). ([26]) *Bamberger* e *Grob*, Ber., 34, 523-532 (1901). ([27]) Questa Gazzetta, 33, II, 51-60 (1903).

deidrobenzal-fenilidrazone, come prodotto principale, una sostanza $C_{18}H_{18}N_3I$ fusibile a 265-267°, la cui costituzione non fu chiarita.

Da quanto precede si rileva, che l'ossidazione degl'idrazoni con lo iodio non ha importanza dal punto di vista preparativo, anche perchè gli osazoni degli α-dichetoni (XX) si possono ottenere facilmente, ed in molti casi con buon rendimento, aspirando per molte ore una rapida corrente di

4. - *Aria atmosferica* attraverso le soluzioni idroalcooliche alcaline degl'idrazoni che vengono riscaldate a b. m., quando l'idrazone impiegato non si scioglie a freddo nel liquido idroalcoolico alcalino. Le estese ricerche su questa reazione, eseguite da Biltz ([28]) insieme ai suoi collaboratori, hanno principalmente dimostrato:

a) che per l'ossidazione di due molecole d'idrazone è necessaria una molecola di ossigeno e che nella reazione non si forma acqua, bensì perossido d'idrogeno;

b) che, secondo le condizioni dell'esperienza e la natura dell'idrazone impiegato, l'ossidazione con aria conduce o agli α-osazoni, oppure ai corrispondenti β-derivati, che sono più stabili e si generano sempre nell'azione diretta della fenilidrazina sugli α-dichetoni;

c) che per iniziare la reazione è sempre necessaria la presenza dell'alcali, dell'alcool e dell'acqua e che mancando uno di questi corpi, l'osazone non si forma;

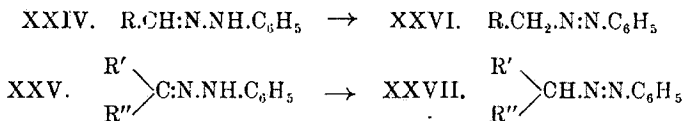
d) che gl'idrazoni contenenti atomi di bromo, ossidrili o nitrogruppi nel residuo aldeidico e quelli contenenti radicali alchilici nel residuo idrazinico, essendo più stabili, danno facilmente osazoni; che invece gl' idrazoni contenenti gruppi alchilici nel residuo aldeidico, oppure atomi di bromo, ossidrili o nitro-gruppi nel residuo fenilidrazinico non danno osazoni, oppure li forniscono con rendimento molto scarso, perchè in presenza dell'alcali si trasformano in prodotti resinosi ed in certi casi subiscono una scissione idrolitica con successiva ossidazione del residuo aldeidico e di quello idrazinico.

Ad altri risultati conduce l'azione simultanea dell'aria atmosferica e della luce sugl'idrazoni in soluzione alcoolica neutra o acida per acido acetico. Baly e Tuck ([29]) avevano attribuito i cambiamenti di colore che per azione della luce subiscono le soluzioni neutre o acide degli aldeidrazoni (XXIV) e dei cheto-idrazoni (XXV) alla trasforma-

([28]) *H. Biltz*, Ann., 305, 165-187 (1899). *Biltz* e *Wienands*, **Ann.**, **308**, 1-17 (1899). *Biltz* e *Amme*, Ann., 321, 1-32 (1902). *Biltz* e *Kammann*, **Ann.**, **321**, 32-37 (1902). *Biltz* e *Sieden*, Ann., 324, 310-328 (1902). ([29]) J. Chem. Soc.. **89**, 982-998; **91**, 1572-1584; Chem. Zentr., 1906, II, 495-496; 1907, II, 1603-1604.

zione di queste sostanze in azocomposti isomeri colorati (XXVI e XXVII), secondo gli schemi:

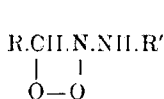
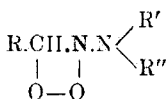
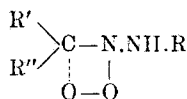
$$\text{XXIV. } R.CH{:}N.NH.C_6H_5 \rightarrow \text{XXVI. } R.CH_2.N{:}N.C_6H_5$$

$$\text{XXV. } \begin{matrix}R' \\ R''\end{matrix}\!\!>C{:}N.NH.C_6H_5 \rightarrow \text{XXVII. } \begin{matrix}R' \\ R''\end{matrix}\!\!>CH.N{:}N.C_6H_5$$

Mediante la determinazione degli spettri d'assorbimento di dette soluzioni e con ricerche chimiche Stobbe e Nowak [30] dimostrarono invece che i cambiamenti di colore suaccennati sono dovuti a *fenomeni di ossidazione* che avvengono per azione dell'ossigeno dell'aria e procedono lentamente nell'oscurità, molto rapidamente a contatto della luce. Esponendo infatti per due o più giorni alla luce diffusa le soluzioni alcooliche degli idrazoni dell'aldeide benzoica, dell'aldeide anisica, del cuminolo e del piperonale, si osservano notevoli cambiamenti di colore accompagnati da separazione di sostanze cristalline che sono identiche agl'idrotetrazoni precedentemente ottenuti da me [31] per ossidazione dei detti idrazoni con nitrito di amile [32]. L'interpretazione

([30]) Ber., **46**, 2887-2902 (1913). ([31]) Questa Gazzetta, **26**, I, 441 (1896); **27**, II, 215 (1897); **29**, II, 420 (1899). ([32]) Per gl'idrotetrazoni sopramenzionati *Stobbe* e *Nowak* diedero punti di fusione più elevati di quelli da me trovati. Essi non mettono in dubbio l'esattezza delle mie osservazioni ed attribuiscono le differenze alle speciali condizioni di riscaldamento, nelle quali furono eseguite le loro determinazioni, cioè: immersione del tubicino in un bagno precedentemente riscaldato a 150° ed innalzamento successivo di un grado ogni cinque secondi. La notevole influenza della rapidità del riscaldamento sui punti di fusione dei prodotti di ossidazione degl'idrazoni è stata constatata da quasi tutti i chimici che si sono occupati di detti composti e *Stobbe* e *Nowak* comunicano in proposito che, riscaldando in altro modo, hanno talvolta osservato per il punto di fusione dello stesso composto fino a 20° di differenza. Ma per il dibenzal-difenil-idrotetrazone *Stobbe* e *Nowak* non fanno menzione della isomerizzazione che esso subisce al momento della fusione e, come altri chimici (v. pag. 507), scambiano il punto di fusione del deidrobenzalfenilidrazone impuro per quello dell'idrotetrazone. Ciò fa pensare alla possibilità che anche per gli altri idrotetrazoni si sia verificata al momento della fusione una risolidificazione della massa e che i punti di fusione osservati dai sullodati chimici siano quelli dei prodotti della isomerizzazione (deidroidrazoni o isodeidroidrazoni) nello stato di maggiore o minore purezza, in cui si trovavano nel momento della loro formazione. Tutti gl'idrotetrazoni preparati da *Stobbe* e *Nowak* furono a suo tempo trasformati da me per azione del calore in composti isomeri a punto di fusione più elevato e per il dicuminal-difenil-idrotetazone fu anche osservata e messa in rilievo nella relativa Nota (questa Gazzetta, **27**, II, 215-235 [1897]) la proprietà di risolidificarsi alla stessa temperatura alla quale fonde.

di Stobbe e Nowak viene poi confermata dal fatto che le soluzioni alcooliche neutre o acide degli aldeidrazoni, esposti alla luce diffusa in *ambiente di anidride carbonica* con accurata esclusione dell'aria, rimangono incolore anche dopo parecchi giorni e conservano il loro primitivo spettro di assorbimento.

Una *nuova classe di prodotti di ossidazione* è stata ottenuta da Busch e Dietz [33] abbandonando per qualche giorno a temperatura ordinaria in recipiente aperto e fuori il contatto della luce le sospensioni degli idrazoni di aldeidi aromatiche in *benzolo* o *ligroina*. In queste condizioni gl'idrazoni passano lentamente in soluzione e dai liquidi colorati in rosso più o meno intenso si separano sostanze cristalline di color giallo, le quali, a differenza dei prodotti d'ossidazione finora menzionati, *contengono ossigeno,* sono poco stabili sia allo stato secco, sia in soluzione e fondono di regola sotto 100° con violenta decomposizione. In base al loro comportamento chimico, per il quale per ragioni di brevità rimando il lettore alla memoria originale, Busch e Dietz considerano questi prodotti dell'autossidazione degl'idrazoni come *perossidi* costituiti secondo la formula XXVIII, in favore della quale parla inoltre il fatto che anche gli aldeidrazoni derivanti da idrazine secondarie asimmetriche ed i cheto-idrazoni forniscono analoghi perossidi, cui spettano rispettivamente le formule XXIX e XXX. Questi

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{R.CH.N.NH.R'} & \mathrm{R.CH.N.N}\begin{smallmatrix}\mathrm{R'} \\ \mathrm{R''}\end{smallmatrix} & \begin{smallmatrix}\mathrm{R'} \\ \mathrm{R''}\end{smallmatrix}\mathrm{C{-}N.NH.R} \\ \mathrm{O{-}O} & \mathrm{O{-}O} & \mathrm{O{-}O} \\ \mathrm{XXVIII.} & \mathrm{XXIX.} & \mathrm{XXX.} \end{array}$$

corpi non si formano, quando si lasciano le soluzioni benzoliche o ligroiniche degl'idrazoni anche per lungo tempo fuori il contatto dell'aria; essi si generano invece molto più rapidamente e di regola con ottimo rendimento, quando gl'idrazoni, sospesi in benzolo o in ligroina, vengono trattati a temperatura ordinaria sopra un agitatore meccanico con una corrente di

5. - *Ossigeno puro* sotto leggera pressione. Ma l'andamento della autossidazione degli aldeidrazoni aromatici in presenza dell'ossigeno gassoso dipende essenzialmente dalla natura del solvente impiegato. Infatti sostituendo gl'idrocarburi con *l'alcool etilico,* l'autossidazione del benzalfenilidrazone diventa più complessa e dà origine a tutta una

(33) Ber., 47, 3277-3291 (1914).

serie di composti, alcuni dei quali sono differenti dai prodotti d'ossidazione che l'idrazone fornisce in altre condizioni di esperienza. Le relative ricerche che completano quelle sopra menzionate di Stobbe e Nowak, furono eseguite da Busch e Kunder ([34]), i quali, trattando con ossigeno gassoso a temperatura ordinaria il benzalfenilidrazone, sospeso in alcool acidificato con acido acetico, ottennero un liquido giallo-rossastro, dal quale isolarono i seguenti corpi:

a) *dibenzal-difenil-idrotetrazone* (XXXI) con rendimento del 2-3 °/₀₀ dell'idrazone impiegato;

b) *benzal-benzoil-difenil-idrotetrazone* (XXXII), prodotto principale che si genera anche per combinazione diretta del benzalfenilidrazone col benzol-azo-benzoile (XXXIII) e si trasforma con eliminazione di due atomi d'idrogeno in benzoil formazilbenzolo (XXXIV) anche per semplice trattamento con benzolo a blando calore;

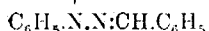
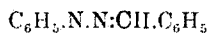
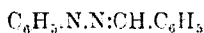
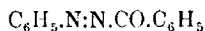
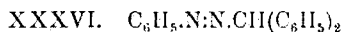
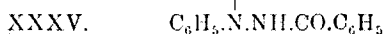
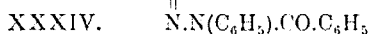
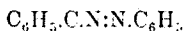
c) *benzoil-fenilidrazino-benzalfenilidrazone* (XXXV) che si genera anche dal composto *b* (formula XXXII) per trasposizione molecolare;

d) *benzolazo-difenilmetano* (XXXVI), che in presenza di acido cloridrico si isomerizza con grande facilità generando il fenilidrazone del benzofenone (XXXVII);

e) *aldeide benzoica, acido benzoico, β-benzoil-fenilidrazina e fenilidrazone del benzofenone.*

$$\begin{array}{c} C_6H_5.N.N{:}CH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.N.N{:}CH.C_6H_5 \\ \text{XXXI.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5.N.N{:}CH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.N.NH.CO.C_6H_5 \\ \text{XXXII.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5.N{:}N.CO.C_6H_5 \\ \text{XXXIII.} \end{array}$$

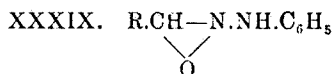
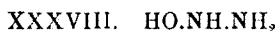
$$\text{XXXIV.} \quad \begin{array}{c} C_6H_5.C.N{:}N.C_6H_5 \\ \| \\ N.N(C_6H_5).CO.C_6H_5 \end{array} \qquad \text{XXXV.} \quad \begin{array}{c} C_6H_5.NH.N{:}C.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.N.NH.CO.C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{XXXVI.} \quad C_6H_5.N{:}N.CH(C_6H_5)_2 \qquad \text{XXXVII.} \quad C_6H_5.NH.N{:}C(C_6H_5)_2$$

6. – *Permanganato di potassio.* — Il comportamento del benzalfenilidrazone con questo ossidante fu studiato da Ciusa e Vecchiotti ([35]), i quali, operando a caldo in ambiente leggermente alcalino, ottennero benzonitrile, acido benzoico e dibenzal-difenil-idrotetrazone.

7. – *Acido perbenzoico.* — Prodotti ossigenati, analoghi ai perossidi (XXVIII, XXIX e XXX) di Busch e Dietz, sono stati ottenuti di recente da Bergmann ([36]) facendo agire in soluzione eterea l'acido per-

([34]) Ber., **49**, 2345-2358 (1916). ([35]) Questa Gazzetta, **46**, I, 240-248 (1916).
([36]) *Bergmann, Ulpts* e *Witte*, Ber., **56**, 679-682 (1923).

benzoico (derivato monobenzoilico dell'acqua ossigenata), $C_6H_5.CO.O.OH$, sui fenilidrazoni dell'aldeide benzoica e del furfurolo. Basandosi sulla composizione e sul comportamento chimico, Bergmann considera questi nuovi prodotti di ossidazione degli idrazoni, come derivati dell'ossidrazina (XXXVIII), ai quali spetterebbe la formula XXXIX; secondo que-

XXXVIII. $HO.NH.NH_2$ XXXIX. $R.CH{-}N.NH.C_6H_5$ (con ponte O fra C e N)

sta interpretazione l'azione dell'acido perbenzoico consisterebbe nell'addizione di ossigeno al doppio legame fra carbonio ed azoto dell'idrazone, analogamente a quanto avviene nella trasformazione del legame —C=C— in nucleo essietilenico effettuata da Prileschajew ([37]) per azione dello stesso reagente. L'ossido del benzalfenilidrazone è abbastanza stabile, il corrispondente derivato del furfurolo si decompone invece facilmente.

IV. – Le trasposizioni molecolari dei prodotti di ossidazione.

Per quanto riguarda il comportamento chimico degl'idrotetrazoni, dei deidroidrazoni e degli osazoni, merita di essere messa in particolare rilievo la loro tendenza a trasformarsi reciprocamente gli uni negli altri ([38]). Queste trasposizioni molecolari, che si rivelarono all'osservazione sin dall'inizio delle mie ricerche, avvengono o per azione del calore o per trattamento con agenti chimici di varia natura.

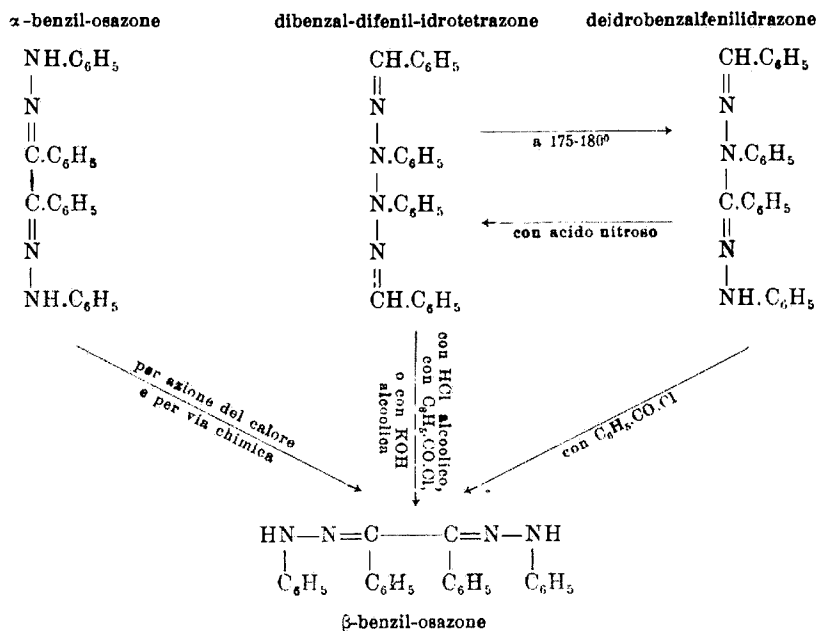
I fatti finora noti dimostrano:

1) che gli idrotetrazoni sono in grado di trasformarsi sia nei β-osazoni degli α-dichetoni, sia nei deidroidrazoni;

([37]) Ber., **42**, 4811 (1909). ([38]) Per altre reazioni cfr. i seguenti lavori: Riduzione degl'idrotetrazoni con fenilidrazina: v. *Pechmann*, Ber., **26**, 1045 (1893). Azione dell'anidride acetica e del cloruro di acetile sugli idrotetrazoni e sui deidroidrazoni: *Minunni*, questa Gazzetta, **27**, II, 244-262 (1897). Azione del cloruro di benzoile sugl'idrotetrazoni, sui deidroidrazoni e sugli osazoni: *Minunni* e *Rap*, questa Gazzetta, **26**, I, 441-456 (1896); *Minunni*, questa Gazzetta, **27**, II, 244-262 e 277-292 (1897); **29**, II, 420-434 (1899); *Minunni* e *Carta-Satta*, questa Gazzetta, **29**, II, 437-443 (1899). Comportamento degli osazoni con acido solforico conc.: *Ingle* e *Mann* citato N 12, pag 511. Trasformazione degli osazoni in triaril-osotriazoli: *K. Auwers* e *V. Meyer*, Ber., **21**, 2806 (1888); *Minunni*, questa Gazzetta, **27**, II, 277-292 (1897); **29**, II, 420-434 (1899); *Biltz* e *Weiss*, Ber., **35**. 3519-3524 (1902). Trasformazione degli osazoni in derivati acilici: *Biltz* e collaboratori, citato N. 28, pag. 516.

2) che alla loro volta i deidroidrazoni sono capaci di trasformarsi in idrotetrazoni ed in β-osazoni.

Una trasformazione degli osazoni in idrotetrazoni oppure in deidroidrazoni non è stata ancora osservata; ciò prova che il legame osazonico C—C è più stabile del legame idrotetrazonico N—N e del legame deidroidrazonico C—N. Nel gruppo degli osazoni si è soltanto constatato che i cosidetti α-osazoni, prodotti diretti dell'azione dell'aria sugli idrazoni (v. pag. 516), sono in grado di trasformarsi nei corrispondenti β-derivati.

Nello schema seguente si trovano prospettate le trasformazioni reciproche dei prodotti di ossidazione del benzalfenilidrazone, sulle quali è stato fatto finora uno studio più approfondito:

Lo schema mette anche in evidenza i notevoli cambiamenti che, in seguito alle migrazioni di atomi e di gruppi atomici, subiscono le due catene che caratterizzano la struttura degli idrotetrazoni e dei deidroidrazoni. Il meccanismo della trasformazione degli α-osazoni nei β-derivati più stabili non può dirsi ancora chiarito, perchè ignota è sempre la vera causa della loro isomeria. Secondo l'ipotesi di Hantzsch e Werner si ammette da taluni chimici che si tratti di isomeria geometrica ana-

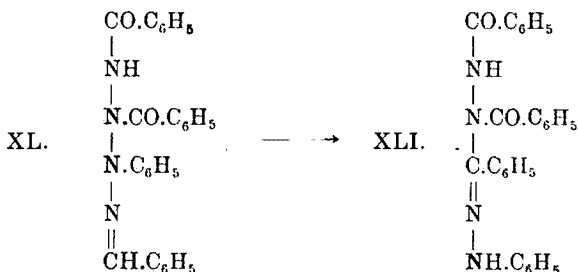
loga a quella delle ossime; ma da lungo tempo ho fatto rilevare che la ipotesi di Hantzsch e Werner non può servire di base per la spiegazione delle isomerie dei composti azotati, perchè in contradizione stridente con fatti sperimentali d'importanza fondamentale messi in luce dalle mie ricerche sulle ossime ([39]). Per quanto riguarda gli osazoni si può soltanto affermare con certezza che il legame C—C della catena osazonica rimane intatto nella isomerizzazione degli α-derivati.

Con la massima brevità facciamo ora menzione delle condizioni di esperienza, nelle quali si effettuano le varie trasposizioni molecolari.

Isomerizzazione degli idrotetrazoni. — E' proprietà caratteristica e generale dei difenil-idrotetrazoni quella di trasformarsi in deidroidrazoni per azione del calore. In molti casi la trasformazione avviene nel momento stesso della fusione dell'idrotetrazone e siccome il deidroidrazone ha di regola un punto di fusione più elevato, la massa si risolidifica immediatamente ed insistendo nel riscaldamento si osserva ad un certo punto una seconda fusione. La isomerizzazione è stata osservata con parecchi difenil-idrotetrazoni ([40]) ed in qualche caso anche nel gruppo dei di-p-tolil-idrotetrazoni ([41]). Del fatto che gl'isomeri ottenuti per azione del calore sugli idrotetrazoni sono talvolta differenti dai deidroidrazoni che si generano nell'ossidazione degl'idrazoni, è stata già fatta menzione a pag. 511.

Allo stesso gruppo di reazioni appartengono le trasformazioni del benzal-benzoil-difenil-idrotetrazone e dell'1-benzal-2-fenil-3,4-dibenzoiltetrazano osservate da Busch. Il primo di questi corpi, come si è fatto già rilevare (v. pag. 519), si trasforma secondo le condizioni dell'esperienza in benzoil formazilbenzolo oppure in benzoil-fenilidrazino-benzalfenilidrazone ([42]). Il benzal fenil-dibenzoiltetrazano (XL), riscaldato di qualche grado al disopra del suo punto di fusione (139°), si risolidifica e fonde poi nuovamente sopra 180°, trasformandosi ([43]) nel dibenzoilidrazino-benzalfenilidrazone (XLI). Dallo schema seguente e dalle formule XXXII, XXXIV e XXXV (pag. 519) si rileva che anche nelle isomerizzazioni del benzal-benzoil-difenilidrotetrazone e dei derivati acilici del tetrazano la catena idrotetrazonica si trasforma in quella deidroidrazonica.

([39]) Su questo argomento ritornerò in una prossima nota. ([40]) *Minunni* e *Rap*, questa Gazzetta, **26**, I, 441-456 (1896); *Minunni*, questa Gazzetta, **27**, II, 215-235 (1897); **29**, II, 420-434 (1899); v. anche i citati N. 6 (pag. 507) e N. 32 (pag. 517). ([41]) V. la nota seguente sull'ossidazione dei p-tolilidrazoni pag. 535. ([42]) V. citato N. 34. ([43]) *Busch, Müller* e *Schwarz*, Ber., 56, 1600-1612 (1923).

$$\text{XL.}\quad \begin{array}{l} CO.C_6H_5 \\ | \\ NH \\ | \\ N.CO.C_6H_5 \\ | \\ N.C_6H_5 \\ | \\ N \\ \| \\ CH.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \text{XLI.}\quad \begin{array}{l} CO.C_6H_5 \\ | \\ NH \\ | \\ N.CO.C_6H_5 \\ | \\ C.C_6H_5 \\ \| \\ N \\ | \\ NH.C_6H_5 \end{array}$$

La trasformazione degli idrotetrazoni nei β-osazoni degli α-dichetoni si può effettuare riscaldando gl' idrotetrazoni:

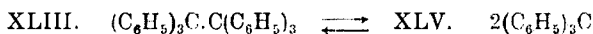
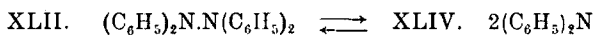
a) con potassa alcoolica a b. m. ([44]);

b) con eccesso di cloruro di benzoile per pochi minuti a b. m. fino a 90°, sospendendo il riscaldamento prima che incominci lo sviluppo di acido cloridrico ([45]);

c) con acido cloridrico alcoolico fino all'ebollizione ([46]).

Ciusa e Toschi ([47]) spiegano le suaccennate trasposizioni molecolari degli idrotetrazoni in base alla proprietà della tetrafenilidrazina (XLII) e dell'esafeniletano (XLIII) di dissociarsi rispettivamente in azoto-difenile (XLIV) ed in trifenilmetile (XLV) secondo gli schemi ([48]):

$$\text{XLII.}\quad (C_6H_5)_2N.N(C_6H_5)_2 \rightleftarrows \text{XLIV.}\quad 2(C_6H_5)_2N$$

$$\text{XLIII.}\quad (C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows \text{XLV.}\quad 2(C_6H_5)_3C$$

Considerando gli idrotetrazoni (XLVI) come idrazine tetrasostituite, Ciusa e Toschi ammettono che detti corpi posseggano analoga tendenza a dissociarsi secondo lo schema:

$$\text{XLVI.}\quad \begin{array}{l} R.CH:N.N.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ R.CH:N.N.C_6H_5 \end{array} \rightleftarrows \text{XLVII.}\quad 2R.CH:N.N.C_6H_5$$

Il sistema non saturo (XLVII), generatosi nella dissociazione, si trasformerebbe, secondo l'ipotesi dei sullodati chimici, nel sistema pure

([44]) *Ingle* e *Mann*, citato N. 12. ([45]) *Minunni* e *Rap*, questa Gazzetta, **26**, I, 441-456 (1896); *Minunni*, questa Gazzetta, **27**, II, 277-292 (1897); 29, II, 420-434 (1899); v. pure nota seguente sull'ossidazione dei p-tolilidrazoni, pag. 532 e 535. ([46]) *Ciusa* e *Toschi*, Rend. Accad. Lincei, [5], **22**, I, 489-494 (1913). ([47]) L. c. ([48]) *Wieland*, Ann., **392**, 127, 133, 156, 169 e 186.

non saturo (XLVIII). Per polimerizzazione e per combinazione reciproca di questi due sistemi, fra i quali si stabilirebbe uno stato di equilibrio secondo lo schema:

$$\text{XLVII. } R.CH{:}N.N.C_6H_5 \rightleftarrows \text{ XLVIII. } R.C{:}N.NH.C_6H_5$$

si formerebbero poi, nell'ultima fase della reazione, gli idrotetrazoni, i deidroidrazoni e gli osazoni analogamente a quanto è stato già ammesso da me e da Bamberger (v. pag. 510).

Isomerizzazione dei deidroidrazoni. — Questi composti si trasformano in idrotetrazoni, quando le loro soluzioni cloroformiche, aggiunte di acido acetico glaciale e di nitrito sodico sciolto nella più piccola quantità possibile di acqua, vengono dapprima lasciate in vaso chiuso per alcuni giorni e poi fatte evaporare spontaneamente in cristallizzatoio [49]:

Una trasformazione diretta dei deidroidrazoni in β-osazoni non è stata finora osservata; si sa soltanto [50] che il deidrobenzalfenilidrazone, riscaldato a 100° con cloruro di benzoile, fornisce una sostanza $(C_{14}H_{10}N)_x$ fusibile a 211,5-212,5°, che è identica a quella che con lo stesso reagente si ottiene dal β-benzilosazone e dal dibenzal-difenil-idrotetrazone [51]. Ora il fatto (v. sopra) che l'idrotetrazone si trasforma col cloruro di benzoile dapprima in β-osazone e poi nella sostanza fusibile a 211,5-212,5°, autorizza ad ammettere che anche nel caso del deidrobenzalfenilidrazone la formazione del composto $(C_{14}H_{10}N)_x$ sia preceduta dalla trasformazione in osazone.

Isomerizzazione degli α-osazoni [52]. — Riscaldando gli α-osazoni con alcool in tubo chiuso a 210°, oppure facendo bollire per qualche tempo le loro soluzioni in acido acetico glaciale o in succinato, malonato o ben zoato di etile, ha luogo una trasposizione molecolare con formazione dei β-osazoni più stabili; la stessa trasformazione avviene per riscaldamento con fenilidrazina. Si è anche constatato che taluni α-osazoni, riscaldati con anidride acetica ed acetato sodico all'ebollizione, forniscono derivati acetilici, da cui per saponificazione non si rigenerano i prodotti di partenza, ma si ottengono invece β-osazoni.

[49] *Minunni*, questa Gazzetta, **27**, II, 244-262 (1897); v. pure nota seguente pag. 536. [50] *Minunni*, citato N. 45. [51] Citato N. 45. [52] *Ingle* e *Mann*, citato N. 12; *Biltz* e collaboratori, citato N. 28; v. pure *Biltz* e *Weiss*, Ber., **35**, 3519-3524 (1902)

* * *

Dalla precedente rassegna sistematica dei lavori sugli idrazoni delle aldeidi aromatiche si rileva che ricca ed importante è la messe di fatti sperimentali raccolta nel campo da me aperto alla ricerca trent'anni or sono. Le numerose esperienze finora istituite hanno portato un notevole contributo alla conoscenza delle isomerie, delle trasposizioni molecolari e del comportamento chimico dei derivati isociclici dell'idrazina ed hanno anche condotto alla scoperta di alcune interessanti classi di composti azotati, per cui vennero elaborati metodi generali di preparazione.

I processi di ossidazione, in cui si generano gli idrotetrazoni, i deidroidrazoni, gli osazoni, le tetraril-tetrazoline ecc., costituiscono le prime reazioni sintetiche degli aldeidrazoni aromatici, le quali vennero da me successivamente estese alla deidrocondensazione degl'idrazoni con gli eteri degli acidi β-chetonici che condusse, come è noto ([53]), ad un nuovo metodo generale di sintesi dei derivati del pirazolo. Fatti messi in luce da nuove ricerche attualmente in corso nel mio Laboratorio dimostrano che gli aldeidrazoni costituiscono ottimi materiali di partenza per la preparazione sintetica di composti eterociclici appartenenti ad altre classi, e con un lavoro di prossima pubblicazione anche le aldossime aromatiche, che finora hanno interessato i chimici soltanto per le loro isomerie e come mezzo per caratterizzare le aldeidi, verranno immesse alla loro volta nella larga ed impetuosa corrente della sintesi dei composti organici azotati.

Riprendendo le ricerche sull'ossidazione degli aldeidrazoni con nitrito di amile, mi è sembrato opportuno illustrare anzitutto con nuovi fatti l'influenza dei sostituenti sull'andamento della reazione e sulle proprietà dei composti che in essa si generano. Di questo argomento si occupa la Nota seguente.

Catania. — R. Università. Febbraio 1927.

([53]) Questa Gazzetta, 55, 502-539 (1925).
La reazione è stata nel frattempo applicata con esito favorevole all'etere benzoilacetico, l'analogo isociclico dell'etere acetoacetico; i risultati ottenuti verranno comunicati quanto prima.

MINUNNI Gaetano e D'URSO Salvatore. — Nuove ricerche sull'ossidazione dei composti idrazinici. - Nota I. Comportamento dei p-tolilidrazoni di talune aldeidi aromatiche con nitrito di amile.

Dalla precedente Nota che riassume e coordina i risultati delle numerose esperienze istituite finora sull'ossidazione dei fenilidrazoni delle aldeidi aromatiche, si rileva che questi corpi per azione degli ossidanti si trasformano in prodotti ben cristallizzati di varia natura, alcuni dei quali, e precisamente gl'idrotetrazoni, i deidroidrazoni e gli osazoni degli α-dichetoni, si generano per eliminazione di due atomi d'idrogeno da due molecole di idrazone, altri invece (pag. 518 e 520) risultano per addizione di uno o di due atomi di ossigeno ad una molecola di idrazone. In determinate condizioni sono stati inoltre ottenuti — finora dal solo benzalfenilidrazone — composti a struttura analoga a quella degl'idrotetrazoni e dei deidroidrazoni, ma contenenti un radicale benzoile (pag. 519), generatosi per ossidazione del gruppo benzilidenico di una delle molecole d'idrazone che prendono parte alla reazione.

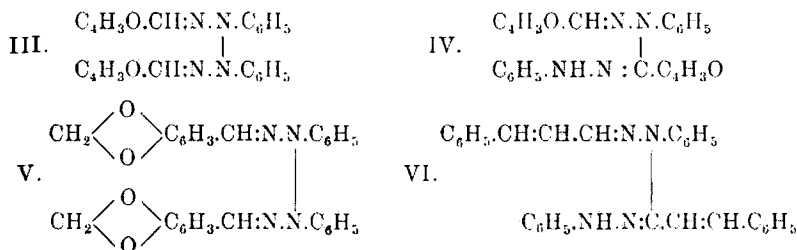
Fra i prodotti di ossidazione sopra menzionati offrono speciale interesse gl'idrotetrazoni ed i deidroidrazoni per le loro importanti proprietà chimiche e specialmente per le loro isomerizzazioni, nelle quali si trasformano reciprocamente gli uni negli altri (pag. 520–524). Questi corpi si formano dagli idrazoni per azione della maggior parte degli ossidanti passati in rassegna nella precedente Nota; ma il reagente più adatto per la loro preparazione, come si è fatto già rilevare, è il nitrito di amile, che si fa agire sulla soluzione eterea bollente dell'idrazone. In tali condizioni il primo termine della serie degli aldeidrazoni aromatici, cioè il benzal-fenilidrazone, $C_6H_5CH:N.NH.C_6H_5$, fornisce [1], come prodotti principali, due composti isomeri: il bibenzal-difenil-idrotetrazone (Form. I; X = H) ed il deidrobenzal-fenilidrazone (Form. II; X = H); l'idrotetrazone per riscaldamento a 175-180° si trasforma nel deidroidrazone, che alla sua volta per azione dell'acido nitroso fornisce l'idrotetrazone.

[1] *Minunni* e *Rap*, questa Gazzetta, 26, I, 441-456 (1896).

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} X.C_6H_4.CH{:}N.N.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ X.C_6H_4.CH{:}N.N.C_6H_5 \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} X.C_6H_4.CH{:}N.N.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5.NH.N{:}C.C_6H_4.X \end{array}$$

Ora, se si sottopongono all'ossidazione con nitrito di amile i fenilidrazoni dalla formula generale $X.C_6H_4.CH{:}N.NH.C_6H_5$, in cui X rappresenta un alchile, un nitrogruppo, un ossidrile, un ossimetile ecc., la reazione si verifica ugualmente nel senso suindicato, ma in certi casi si manifestano notevoli differenze per quanto riguarda il numero, la natura ed il comportamento chimico dei prodotti isomeri che si generano nella reazione. È risulato [2] che anche nell'ossidazione dei fenilidrazoni delle aldeidi cuminica, m-nitrobenzoica, anisica e furfurica si formano, *come prodotti principali*, due analoghi composti isomeri e cioè rispettivamente: il dicuminal-difenil-idrotetrazone (Form. I; $X = C_3H_7$) ed il deidrocuminal-fenilidrazone (Form. II; $X = C_3H_7$), il di-m-nitrobenzal-difenil-idrotetrazone (Form. I; $X = NO_2$) ed il deidro-m-nitrobenzal-fenilidrazone (Form. II; $X = NO_2$), il dianisal-difenil-idrotetrazone (Form. I; $X = O.CH_3$) ed il deidroanisal-fenilidrazone (Form. II $X = O.CH_3$), il difurfural-difenil-idrotetrazone (III.) ed il deidrofurfural-fenilidrazone (IV.). Invece il fenilidrazone del piperonale non dà che il solo dipiperonal difenil-idrotetrazone (V.) e l'idrazone dell'aldeide salicilica il solo deidro-o-ossibenzal-fenilidrazone (Form. II; $X = OH$). L'idrazone dell'aldeide cinnamica, $C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}N.NH.C_6H_5$, trattato nel solito modo con nitrito di amile in soluzione eterea, reagisce, è vero, molto energicamente, ma dà come residuo della evaporazione del solvente una massa oleosa, nerastra, incristallizzabile. Ossidando invece l'idrazone con ossido giallo di mercurio in soluzione cloroformica, si ottenne, insieme a molta resina, un prodotto cristallino, che alle sue proprietà fu riconosciuto per il deidrocinnamal-fenilidrazone (VI).

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} C_4H_3O.CH{:}N.N.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_4H_3O.CH{:}N.N.C_6H_5 \end{array} \qquad \text{IV.}\quad \begin{array}{l} C_4H_3O.CH{:}N.N.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5.NH.N{:}C.C_4H_3O \end{array}$$

$$\text{V.}\quad \begin{array}{l} CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_3.CH{:}N.N.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_3.CH{:}N.N.C_6H_5 \end{array} \qquad \text{VI.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}N.N.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5.NH.N{:}C.CH{:}CH.C_6H_5 \end{array}$$

(2) *Minunni* e *Rap*, l. c.; *Minunni*, questa Gazzetta, **27**, II. 215-235 (1897); **29**, II, 420-434 (1899); *Minunni* e *Ortoleva*, questa Gazzatta, **29**, II, 434-436; *Minunni* e *Carta-Satta*, questa Gazzetta, **29**, II, 437-443 (1899); *Bamberger* e *Pemsel*, Ber., **36**, 92-98 (1903); *Minunni*, questa Gazzetta, **34**, II, 276-280 (1904).

Per quanto riguarda l'azione del calore sugl'idrotetrazoni sopra menzionati, le esperienze istituite finora hanno dimostrato che quelli derivanti dall'aldeide anisica e dal piperonale si comportano come il dibenzal-difenil-idrotetrazone, si trasformano cioè in composti isomeri, i quali sono identici ai deidroidrazoni che insieme ai detti idrotetrazoni si generano nell'ossidazione dei rispettivi idrazoni. Il di-m-nitrobenzal-difenil-idrotetrazone ed il dicuminal-difenil-idrotetrazone subiscono anch'essi alla temperatura di fusione una trasposizione molecolare, ma i prodotti che ne risultano sono differenti dai corrispondenti deidro-idrazoni. Relativamente alla natura di questi nuovi isomeri, cui venne dato il nome di isodeidroidrazoni, rimandiamo il lettore ai rilievi fatti nella precedente Nota (pag. 511).

Gl' idrazoni sottoposti finora all' ossidazione derivano tutti dalla fenilidrazina. Era interessante conoscere il comportamento dei composti delle aldeidi aromatiche con altre idrazine e per iniziare questa nuova serie di ricerche si scelsero i derivati della p-tolilidrazina, $CH_3.C_6H_4.NH.NH_2$. Trattandosi di uno studio comparativo, si operò come nelle precedenti ossidazioni; si fece cioè agire sopra gl' idrazoni il nitrito di amile in soluzione eterea bollente. Per la ristrettezza dei mezzi di questo Laboratorio e per l'attuale costo molto elevato dei preparati per uso scientifico, si è tenuto conto nelle singole reazioni soltanto dei prodotti principali, il cui rendimento era tale da rendere possibile la determinaziome della loro costituzione.

I p tolilidrazoni non menzionati finora nella letteratura sono stati preparati sciogliendo separatamente in alcool la p-tolilidrazina e la relativa aldeide in quantità equimolecolari, mescolando le due soluzioni e riscaldando il miscuglio a b. m. per alcuni minuti. Se si opera in soluzione concentrata, l' idrazone si separa cristallino dopo qualche ora di riposo e viene purificato per cristallizzazione dall'alcool bollente.

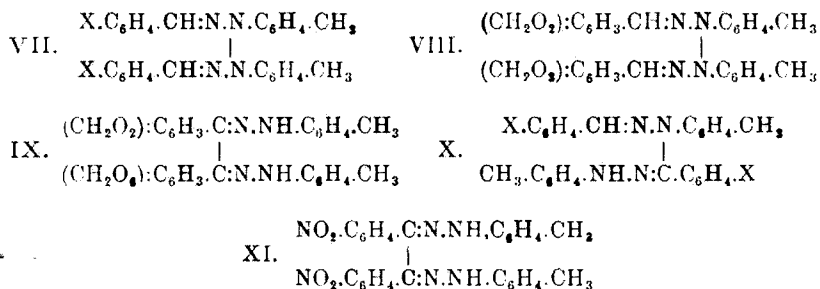
Le nuove esperienze di ossidazione con nitrito di amile hanno dato i seguenti risultati.

Il benzal-p-tolilidrazone ha fornito soltanto il *dibenzal-di-p-tolil-idrotetrazone* (Form. VII ; X = H) che non fu possibile trasformare nè nel deidroidrazone per azione del calore, nè nel p-tolilosazone del benzile per trattamento con cloruro di benzoile. Anche l' ossidazione del p-tolilidrazone del piperonale fornì un solo prodotto, cioè il *dipiperonal di-p-tolil-idrotetrazone* (VIII.), che per azione del cloruro di benzoile si trasforma nel *β-p-tolilosazone del piperile* (IX.), mentre rimasero infruttuosi, anche in questo caso, i tentativi fatti per trasformare l' idrotetrazone in deidroidrazone per azione del calore. Dal p-tolilidrazone dell'aldeide salicilica si ebbe soltanto il *deidro-o-ossibenzal-p-tolilidrazone*

(Form. X; X = OH). Il p-tolilidrazone dell'aldeide m-nitrobenzoica, a differenza dei precedenti idrazoni, fornì all'osssidazione, *come prodotti principali,* due composti isomeri, uno dei qnali, fusibile a 167,5-169,5°, fu riconosciuto per il *di-m-nitrobenzal-di-p-tolil-idrotetrazone* (Form. VII; X = NO_2); l'altro, fusibile a 193°, è il *deidro m nitrobenzal-p-tolilidrazone* (Form. X; X = NO_2), che per azione dell'acido nitroso si trasforma nel composto precedente. Dall'idrotetrazone sono stati poi ottenuti per trasposizione molecolare altri due isomeri dalla formula $C_{28}H_{24}O_4N_6$ e cioè l'*isodeidro-m-nitrobenzal p-tolilidrazone* per azione del calore ed il *β-p-tolilosazone del m-nitrobenzile* (XI.) per trattamento con cloruro di benzoile.

$$\text{VII.}\quad \begin{array}{l} X.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_4.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ X.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_4.CH_3 \end{array} \qquad \text{VIII.}\quad \begin{array}{l} (CH_2O_2):C_6H_3.CH:N.N.C_6H_4.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ (CH_2O_2):C_6H_3.CH:N.N.C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

$$\text{IX.}\quad \begin{array}{l} (CH_2O_2):C_6H_3.C:N.NH.C_6H_4.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ (CH_2O_2):C_6H_3.C:N.NH.C_6H_4.CH_3 \end{array} \qquad \text{X.}\quad \begin{array}{l} X.C_6H_4.CH:N.N.C_6H_4.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3.C_6H_4.NH.N:C.C_6H_4.X \end{array}$$

$$\text{XI.}\quad \begin{array}{l} NO_2.C_6H_4.C:N.NH.C_6H_4.CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ NO_2.C_6H_4.C:N.NH.C_6H_4.CH_3 \end{array}$$

I prodotti sopra menzionati, come la p-tolilidrazina da cui derivano, hanno una certa tendenza a resinificarsi; a ciò si deve attribuire il rendimento piuttosto scarso ottenuto nelle varie ossidazioni ed il fatto che parecchi tentativi di isomerizzazione sono rimasti infruttuosi.

PARTE SPERIMENTALE.

I. – Ossidazione del benzal-p-tolilidrazone.

Il *p-tolilidrazone dell'aldeide benzoica,* $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_4.CH_3$, si separa dall'alcool bollente in grossi cristalli opachi, ramificati, di colore giallo; esso fonde a 114-115°, è molto solubile anche a freddo nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone; si scioglie a caldo nell'acido acetico, dando una soluzione colorata intensamente in giallo-arancio; nell'alcool e nell'etere è poco solubile a freddo, più solubile a caldo; nella ligroina è quasi insolubile a freddo, poco solubile a caldo. Analisi:

trov. %: N 13,52;

per $C_{14}H_{14}N_2$ calc. : 13,33.

Per l'ossidazione si sospesero in circa 450 cc. di etere anidro ed esente di alcool gr. 30 di idrazone ben secco, si aggiunsero gr. 30 di nitrito di amile e si riscaldò a ricadere per circa quattro ore; la reazione, molto viva, si manifestò con sviluppo di vapori rossi. Appena l'etere entrò in ebollizione, l'idrazone si sciolse completamente e nello stesso tempo incominciarono a separarsi cristalli di un bel colore giallo che aderivano alle pareti del pallone. Dopo circa due ore di riposo si decantò l'etere ed il prodotto, lavato con nuovo etere, venne cristallizzato dal benzolo bollente sino a punto di fusione costante; esso aveva le proprietà degl'idrotetrazoni e diede all'analisi numeri concordanti:

trov. %: C 80,38, 80,43; H 6,41, 6.57; N 13.42, 13,12:
per $C_{28}H_{26}N_4$ calc. : 80,38 ; 6,22 ; 13,4 .

Concentrando a b. m. le acque eteree primitive, riunite all'etere di lavaggio, si ottenne una nuova quantità di prodotto che dal punto di fusione e dalle altre proprietà risultò identico al precedente. Distillate a secco le acque eteree della seconda porzione, rimase una massa resinosa, vischiosa, nera che, sottoposta alla distillazione in corrente di vapore, si trasformò in una sostanza bruna, solida, friabile; da questa per stemperamento con alcool caldo che sciolse la parte resinosa, si ebbe un residuo cristallino identico alle due precedenti porzioni; il prodotto pesava in tutto circa gr. 5.

Il *dibenzal-di-p tolil-idrotetrazone* (Form. VII; X = H) cristallizza dal benzolo bollente in aghi di colore giallo canarino. Il suo punto di fusione varia di qualche grado secondo la rapidità del riscaldamento; con fiamma regolare l'idrotetrazone fonde a 174,5-175° con leggiero sviluppo gassoso; la massa fusa di colore bruno, disposta in piccoli strati, non si risolidifica per raffreddamento. L'idrotetrazone è insolubile anche a caldo nell'etere e nella ligroina; nell'alcool, nel cloroformio e nell'acetone è quasi insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo; nel benzolo è poco solubile a freddo, solubile a caldo. Nell'acido solforico concentrato si scioglie facilmente con colorazione violetta che si manifesta anche toccando tracce di sostanza con una goccia di acido; il liquido imbrunisce rapidamente

La trasformazione dell'idrotetrazone nel corrispondente deidroidrazone per azione del calore non riuscì; il liquido ottenuto per fusione dell'idrotetrazone si rapprese per raffreddamento in una massa peciosa, nera, da cui non fu possibile ricavare prodotto cristallino. Infruttuosi riuscirono anche i tentativi fatti per trasformare l'idrotetrazone nel p tolilosazone del benzile per azione del cloruro di benzoile.

II. – Ossidazione del piperonal-p-tolilidrazone.

Il *p-tolilidrazone del piperonale*, $(CH_2:O_2):C_6H_3.CH:N.NH.C_6H_4.CH_3$, si separa dall'alcool caldo in cristalli di color giallo-sporco, fonde a 116-117° e per azione prolungata della luce si colora in rosso. È molto solubile anche a freddo nel benzolo, nel cloroformio, nell'acetone e nell'acido acetico glaciale; nell'alcool e nell'etere è poco solubile a freddo, solubile a caldo: nella ligroina si scioglie a caldo, ma è quasi insolubile a freddo. Analisi:

trov. %: N 11,12;
per $C_{15}H_{14}O_2N_2$ cal. : 11,02.

Ossidazione. — In un pallone a fondo rotondo si riscaldò a b. m. a ricadere per circa 5 ore il miscuglio di gr. 50 di idrazone, gr. 50 di nitrito di amile e 800 c.c. di etere anidro ed esente di alcool. Dopo circa un'ora incominciarono a separarsi piccoli mammelloni gialli, molto duri che aderivano alle pareti del pallone e la cui quantità aumentò rapidamente. Dopo qualche ora di riposo si decantò il liquido etereo ed il prodotto cristallino, lavato con etere, venne purificato per ripetute cristallizzazioni dal benzolo bollente. Le proprietà ed i risultati del l'analisi dimostrano che la sostanza è il *dipiperonal-di-p-tolil-idrotetrazone* (VIII):

trov. %: C 71,26; H 5,37; N 11,23;
per $C_{30}H_{26}O_4N_4$ cal. : 71.14; 5,14; 11.07.

Dalle acque eteree primitive, concentrate a b. m., cristallizzò nuova sostanza; le acque madri di essa, abbandonate all'evaporazione spontanea, lasciarono un residuo resinoso, da cui si potè isolare una seconda porzione di prodotto cristallino. Queste due porzioni, ricristallizzate separatamente dal benzolo bollente, risultarono identiche all'idrotetrazone. Complessivamente l'ossidazione fornì circa g. 10 di prodotto puro.

L'idrotetrazone cristallizza dal benzolo bollente in mammelloni molto duri di un bel giallo carico. Fonde a 155-156° con leggiero sviluppo di gas ed imbrunimento; la temperatura di fusione varia però alquanto secondo la rapidità del riscaldamento. L'idrotetrazone è insolubile nel l'etere; nell'alcool è quasi insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo; nel benzolo è poco solubile a freddo, solubile a caldo; è solubile anche nel cloroformio più a freddo che a caldo; si scioglie facilmente nell'acido solforico concentrato con colorazione azzurra molto intensa che passa rapidamente al bruno. L'idrotetrazone, riscaldato fino a fusione in tubi da saggio immersi in un bagno di acido solforico conc.,

fornisce dopo raffreddamento una massa nera peciosa, da cui si poterono isolare appena tracce di prodotto cristallino.

Migliori risultati diede la trasformazione dell'idrotetrazone nel *β-p-tolilosazone del piperile* (IX) per azione del cloruro di benzoile. Si operò nel seguente modo: in una bevutina munita di canna ascendente si riscaldò lentamente a b. m. un miscuglio di g. 2 di idrotetrazone e g. 8 di cloruro di benzoile; a 45° quasi tutto l'idrotetrazone si sciolse, dando un liquido rosso-bruno, da cui si separò ben presto una nuova sostanza in cristallini giallognoli; raggiunta la temperatura di 65-70°, si tolse la bevutina dal bagno e dopo il raffreddamento si aggiunse alla massa un po' di alcool per decomporre l'eccesso di cloruro di benzoile; si ebbe così un precipitato cristallino che, filtrato alla pompa, lavato con alcool e seccato, pesava circa 1 grammo. La sostanza, purificata per cristallizzazione da un miscuglio di benzolo ed alcool, fondeva per lento riscaldamento a 214-215°; come dimostrano i risultati dell'analisi, essa è un isomero dell'idrotetrazone ed in base al comportamento del dibenzal-difenil-idrotetrazone col cloruro di benzoile deve essere considerata come il β-p-tolilosazone del piperile:

trov. %: C 71,29; H 5,33; N 11,15;
per $C_{30}H_{26}O_4N_4$ calc. : 71,14; 5,14; 11,07.

III. – Ossidazione dell'o-ossibenzal-p-tolilidrazone.

Il p-tolilidrazone dell'aldeide salicilica venne preparato secondo le indicazioni di Biltz e Sieden ([3]) e purificato per cristallizzazione dall'alcool.

Nell'ossidazione s'impiegò un miscuglio di g. 25 d'idrazone, g. 25 di nitrito di amile e circa 600 c.c. di etere anidro; non appena l'etere entrò in ebollizione, l'idrazone si sciolse completamente ed il liquido si mantenne limpido sino alla fine della reazione che durò circa 2 ore. Per lungo riposo si separò un prodotto cristallino, giallognolo, che, lavato sul filtro prima con etere, poi con alcool, venne cristallizzato ripetutamente dal benzolo bollente.

L'analisi dimostrò che la nuova sostanza si era formata per unione di due molecole d'idrazone con eliminazione di due atomi di idrogeno.

trov. %: C 74,91; H 5,97; N 12,23;
per $C_{28}H_{26}O_2N_4$ calc. : 74,67; 5,78; 12,44.

([3]) Ann., 324, 324 (1902).

Il nuovo prodotto si separa dal benzolo in grossi cristalli colorati in giallo bianchiccio, che all'aria si trasformano rapidamente in una polvere giallognola untuosa al tatto. Secondo la rapidità del riscaldamento la sostanza fonde con imbrunimento a 194-196°, 196-197° ed anche a 197-199°; essa è poco solubile anche a caldo nell'etere e nell'alcool, pochissimo solubile nella ligroina bollente; nel benzolo è poco solubile a freddo, mentre si scioglie abbastanza bene a caldo; nella piridina, nel cloroformio e nell'acetone si scioglie bene anche a freddo; con acido solforico conc. dà una soluzione giallognola che diventa subito rossa. In base all'elevato punto di fusione ed al comportamento coll'acido solforico il composto può essere considerato come il deidro-o-ossibenzal-p-tolilidrazone (form. X; X = OH). Due altre porzioni dello stesso prodotto si ebbero dalle acque eteree della reazione, concentrandole prima a b. m. ed abbandonandole poi alla completa evaporazione spontanea. I tentativi fatti in diverse condizioni per ottenere dal deidroidrazone un derivato benzoilico cristallizzato riuscirono infruttuosi. Analisi:

IV. – Ossidazione del m-nitrobenzal-p-tolilidrazone.

Il *p tolilidrazone dell'aldeide m-nitrobenzoica,* $NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.CH_3$, preparato nel solito modo, cristallizza dall'alcool bollente in forma di scagliette lucenti di color giallo-arancio fusibili a 150°; è solubile anche a freddo nel benzolo, nell'acetone, nel cloroformio e nell'etere; nell'alcool è poco solubile a freddo, più solubile a caldo; nella ligroina è insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo. Analisi:

trov. %: N 16,52;

per $C_{14}H_{13}O_2N_3$ calc. : 16,47.

Per ossidare l'idrazone se ne sospesero g. 30 in circa 600 c.c. di etere anidro, si aggiunsero g. 30 di nitrito di amile e si riscaldò la massa per circa quattro ore a b. m. a ricadere; si osservò abbondante sviluppo di vapori rossi. Dopo circa due ore di riscaldamento l'idrazone si sciolse completamente, dando un liquido color rosso. Nessun prodotto cristallino si separò durante il riscaldamento; ma dopo qualche ora di riposo le pareti del pallone si coprirono di cristalli gialli che, separati dal liquido etereo per decantazione, vennero lavati con nuovo etere e purificati per ripetute cristallizzazioni dal benzolo bollente, da cui si ebbero aghi gialli disposti a raggi, fusibili per lento riscaldamento a 167,5-169,5° con decomposizione. Insieme a questo prodotto si separò dall'etere primitivo una sostanza cristallina insolubile in benzolo, solubile in cloroformio, da cui per aggiunta di ligroina si ebbe in cristalli

aghiformi fusibili a 221°; questo corpo, a causa del rendimento scarsissimo, non fu analizzato.

Dalle acque eteree primitive si separarono per ulteriore riposo grossi cristalli granulosi gialli che dopo la purificazione fondevano pure a 167,5-169,5°. Dal filtrato etereo di questa porzione, concentrato a b. m., si separò, insieme a pochissimo prodotto fusibile a 167-169°, una sostanza di colore rosso arancio che venne purificata trattandola prima con benzolo bollente, in cui era quasi insolubile, e poi ricristallizzandola dal cloroformio; questo terzo prodotto di ossidazione fondeva a 193°. Dal residuo resinoso della evaporazione completa del filtrato etereo di quest'ultimo corpo venne isolata una sostanza bianca, che non fu possibile analizzare a causa dell'esiguo rendimento. Si riuscì invece a chiarire la costituzione dei due prodotti principali della reazione.

Il composto fusibile a 167,5-169,5° diede all'analisi il seguente risultato:

trov. %: N 16,39;
per $C_{28}H_{24}O_4N_6$ calc. : 16,56.

I modi di formazione di questo prodotto (v. anche sotto), le sue proprietà fisiche, la sua composizione e le interessanti trasposizioni molecolari che è in grado di subire, dimostrano che esso è il *di-m-nitrobenzal-di-p-tolilidrotetrazone* (Form. VII; X = NO_2). Riscaldato in tubicino l'idrotetrazone non si liquefà completamente in una massa limpida, perchè al momento della fusione, che ha luogo alla temperatura suindicata, si risolidifica, trasformandosi in un isomero a punto di fusione più elevato. Durante la fusione si verifica un leggiero sviluppo di gas, mentre la sostanza s'innalza nel tubicino; continuando a riscaldare dopo la risolidificazione, la massa si carbonizza completamente verso i 220°. Se si immerge il tubicino in un bagno riscaldato in precedenza a 180°, la liquefazione dell'idrotetrazone si osserva meglio; in queste condizioni esso fonde a 165° con sviluppo di gas e viene lanciato contro le pareti superiori del tubicino, dove immediatamente si risolidifica. L'idrotetrazone è insolubile anche a caldo nell'alcool, nella ligroina e nell'etere; si scioglie nella piridina, nel cloroformio e nell'acetone; nel benzolo è poco solubile a freddo, solubile a caldo; si scioglie in acido solforico conc. con colorazione azzurra.

Il secondo prodotto principale dell'ossidazione è quello fusibile a 193° con decomposizione; esso costituisce il *deidro m-nitrobenzal-p-tolilidrazone* (Form. X; X = NO_2), perchè ha un punto di fusione elevato ed è in grado di trasformarsi nel precedente idrotetrazone per azione dell'acido nitroso. Analisi:

trov. %: N 16,52;
per $C_{28}H_{24}O_4N_6$ calc. : 16,56.

Il deidroidrazone si separa dal cloroformio in granellini od in polvere cristallina di colore rosso arancio. Nell'alcool, nella ligroina, nell'etere e nel benzolo è insolubile a freddo, pochissimo solubile a caldo; nella piridina e nel cloroformio è solubile a caldo, un po' meno a freddo; nell'acido solforico conc. si scioglie con leggiera colorazione violetta.

Trasformazione dell'idrotetrazone nell'isodeidroidrazone. Come è stato già accennato, l'idrotetrazone si trasforma per azione del calore in una sostanza a punto di fusione più elevato; l'esame di questo composto ha dimostrato che esso è un isomero dell'idrotetrazone, diverso però dal precedente deidroidrazone che insieme all'idotetrazone si genera nell'ossidazione del m-nitrobenzal-p-totilidrazone.

In un tubo da saggio ben secco, immerso in un bagno di acido solforico, venne riscaldato circa un grammo di idrotetrazone fino a fusione che ebbe luogo a 166-170°. Tolto il tubo dal bagno, si raffreddò rapidamente la massa bruno rossastra, che fu polverizzata e stemperata con alcool bollente. Rimase indisciolta una sostanza bruna che si separava dal cloroformio per aggiunta di alcool sotto forma di una polvere cristallina di color giallo arancio. La determinazione di azoto diede il seguente risultato:

trov. %: N 16,64;
per $C_{28}H_{24}O_4N_6$ calc. : 16,56.

L'isodeidro-m-nitrobenzal-p-tolilidrazone fonde con decomposizione a 230°; è quasi insolubile, anche a caldo, nell'alcool, nel benzolo, e nella ligroina; si scioglie invece bene a caldo nel cloroformio e dà con acido solforico conc. una colorazione violetta.

Trasformazione dell'idrotetrazone nel β-p-tolilosazone del m-nitrobenzile. In una bevutina immersa in un bagno-maria si riscalda lentamente un miscuglio di idrotetrazone (gr. 1) e cloruro di benzoile (gr. 3); la massa assume dapprima un colore rosso sangue che passa al gialloarancio verso gli 80°. Raggiunta la temperatura di circa 90°, si toglie la bevutina dal bagno e si raffredda rapidamente la massa, cui viene aggiunto dell'alcool che scioglie l'eccesso di cloruro di benzoile allo stato di benzoato di etile. Il prodotto della reazione, rimasto indisciolto, venne filtrato alla pompa e lavato ripetutamente con alcool; seccato all'aria pesava gr. 0,80; per aggiunta di alcool alla sua soluzione cloroformica fu ottenuto in forma di una polvere cristallina di color gialloarancio, insolubile in alcool, benzolo, ligroina, fusibile a 251°. Analisi:

trov. %: N 16,58;
per $C_{28}H_{24}O_4N_6$ calc. : 16,56.

In base al suo modo di formazione questo nuovo isomero deve essere considerato come il β-p-tolilosazone del m-nitrobenzile (XI).

Trasformazione del deidroidrazone nell'idrotetrazone. Per effettuare questa interessante trasposizione molecolare si aggiunsero alla soluzione cloroformica di un grammo di deidroidrazone 3 cc. di acido acetico glaciale e gr. 0,5 di nitrito sodico sciolto nella più piccola quantità possibile di acqua. Il miscuglio venne agitato per un'ora e pòi lasciato in riposo per circa tre giorni in recipiente chiuso; si ebbe così un liquido rosso che fu versato in un cristallizzatoio ed abbandonato all'evaporazione spontanea. Lentamente si formarono dei ciuffetti di cristalli gialli che dopo il lavaggio con alcool vennero cristallizzati due volte dal benzolo bollente ed analizzati:

trov. %: N 16,73;

per $C_{28}H_{24}O_4N_6$ calc. : 16,56.

Il risultato dell'analisi, il punto di fusione (168-169° con risolidificazione della massa fusa), la colorazione azzurra con acido solforico conc. e tutti gli altri caratteri di solubilità dimostrano che il prodotto dell'azione dell'acido nitroso sul deidroidrazone è identico al di-m-nitrobenzal-di-p-tolilidrotetrazone.

Catania. — R. Università. Febbraio 1927.

CAMBI L. e SZEGÖ L. — Costituzione e spettri d'assorbimento dei nitrososolfuri del ferro.

W. Manchot e Linckh [1] a proposito degli spettri d'assorbimento delle soluzioni dei cosidetti sali di Roussin, o nitrososolfuri, hanno considerata la costituzione di questi corpi, ammettendo che in essi il ferro sia monovalente. Tale valenza è intesa come grado d'ossidazione, o meglio « elettrovalenza », stando alle più recenti indicazioni di W. Manchot e H. Gall [2].

I predetti AA. entrando in un argomento da me trattato molti anni or sono [3], ripetono, come avvertono, le idee di I. Bellucci e P. De Cesaris [4] sulla valenza del ferro dei nitrososolfuri, nettamente opposte

(1) Ber.. 59, 412 (1926). (2) Ber., 59, 1058-59 (1926). (3) Rend. R. Accad. Lincei, 16, II, 542, 658 (1907); Rend. R. Accad. Lincei, 17, I, 202, 720 (1908); questa Gazzetta, 39, I. 370 (1927). (4) Rend R. Accad. Lincei, 27, I, 529 (1918).

alle deduzioni basate sulle mie esperienze, che cioè detti composti siano ferrici.

W. Manchot ed i suoi collaboratori si limitano a considerare dal puro lato formale le formule di struttura dei sali di Roussin, ignorano il comportamento chimico di essi, non tengono conto delle reazioni di sintesi, fatti tutti che contraddicono l'ipotesi del ferro monovalente, come a suo tempo ho dimostrato ([5]); forse perciò non hanno citato i miei lavori.

Per le deduzioni stesse che i predetti AA. hanno creduto di poter trarre dalle loro curve d'assorbimento, ho ripetuto ed esteso con L. Szegö lo studio spettrofotometrico delle soluzioni dei composti su citati. I risultati, che verranno più oltre riportati, non sono affatto in contraddizione con le mie deduzioni e possono costituire anzi una conferma dell'intima struttura da me stabilita dei sali di Roussin.

L. Cambi.

I nitrososolfuri di ferro. — Riassumiamo brevemente i fatti principali riguardanti i nitrososolfuri. Di essi sono note tre serie:

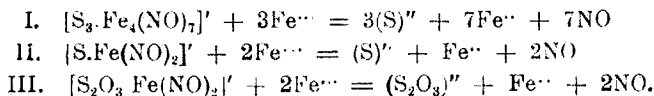
$R\,Fe_4S_3(NO)_7$	$R,FeS(NO)_2$	$R.Fe(S_2O_3)(NO)_2$
Sali epta (Roussin);	Sali tetra (Roussin);	Nitrosotiosolfati (Hofmann).

W. Manchot e collaboratori ammettono che il gruppo NO abbia la semplice funzione di molecola neutra d'addizione, come ossido d'azoto associato al ferro, e quindi che per la somma delle valenze positive e negative il ferro risulti monovalente, corrisponda cioè ad un solfuro ipotetico Fe_2S.

L. Cambi ha dedotto che il gruppo NO deve avere funzione alogenica, come residuo di un acido HNO, e l'aggruppamento $-S.FeN_2O_2$ contenere ferro trivalente. I fatti su cui è basata questa deduzione sono:

a) La scissione dei nitrososolfuri con i sali d'argento, a freddo, che conduce ad iponitrito d'argento $Ag_2N_2O_2$.

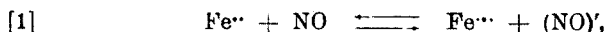
b) Le reazioni che si compiono quantitativamente in soluzione in presenza di sali ferrici e di sali di metalli pesanti atti a fissare il solfo come solfuro, rappresentate dagli schemi:

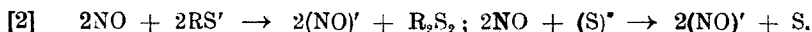
$$\text{I.}\quad [S_3.Fe_4(NO)_7]' + 3Fe^{\cdots} = 3(S)'' + 7Fe^{\cdot\cdot} + 7NO$$
$$\text{II.}\quad [S.Fe(NO)_2]' + 2Fe^{\cdots} = (S)'' + Fe^{\cdot\cdot} + 2NO$$
$$\text{III.}\quad [S_2O_3\,Fe(NO)_2]' + 2Fe^{\cdots} = (S_2O_3)'' + Fe^{\cdot\cdot} + 2NO.$$

([5]) Rend. Soc. Chim. Ital., 3 (1914).

c) Le scissioni con i cianuri che conducono a nitroprussiato, oppure a ferrocianuro e nitrito alcalino.

d) Le reazioni di sintesi che si compiono tutte in condizioni in cui il ferro tende ad ossidarsi a ferrico e l'ossido d'azoto a ridursi a composti ossigenati inferiori.

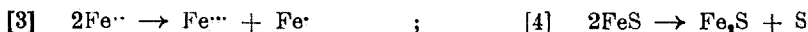
Le reazioni di decomposizione con formazione di NO sono state ricondotte, da L. Cambi, ad un processo invertibile nelle sintesi rappresentato schematicamente da

[1] $$Fe^{\cdot\cdot} + NO \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NO)',$$

con l'intervento in alcune sintesi di riduzioni del tipo

[2] $$2NO + 2RS' \rightarrow 2(NO)' + R_2S_2 ;\ 2NO + (S)'' \rightarrow 2(NO)' + S.$$

Nell'ipotesi adottata da W. Manchot, il processo di sintesi dovrebbe ricondursi agli schemi

[3] $2Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe^{\cdot}$; [4] $2FeS \rightarrow Fe_2S + S$

oppure

[5] $$Fe^{\cdot\cdot} + NO + OH' \rightarrow Fe^{\cdot} + HNO_2.$$

Nella scissione con i sali ferrici si avrebbe l' inversione del processo indicato in [3].

Con queste ultime ipotesi cioè, l'ossido d'azoto assisterebbe indifferente, come *molecola neutra*, alla formazione del ferro ipoferroso, oppure l' NO agirebbe concomitantemente da riducente del ferro bivalente.

La valutazione dei primi schemi, rispetto ai susseguenti [3], [4] e [5], risulta dalle considerazioni che seguono.

È palese l'assurdità del processo [5] che dovrebbe compiersi anche in mezzo non alcalino.

Non è noto alcun composto del ferro monovalente che dovrebbe essere dotato comunque di un elevato potere riducente.

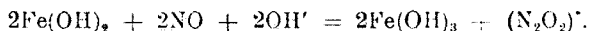
Non esiste alcuna reazione del solfuro ferroso che possa giustificare l'ipotesi espressa in [3] e in [4]. Il processo di riduzione del ferro dovrebbe avverarsi in presenza di un attivo ossidante dell'idrato ferroso e del solfuro ferroso, quale l'ossido d'azoto.

Il potere riducente dei sali di Roussin, che si manifesta anche sui sali ferrici, rimarrebbe latente, fra atomo ipoferroso ed NO, in sali com-

plessi stabili in soluzione alcalina a caldo, come i nitroso-solfuri rossi o tetrasali.

Il potere riducente del ferro sull'ossido d'azoto si eserciterebbe soltanto nelle scissioni dei sali di Roussin, che conducono ad acido iponitroso $(HNO)_2$ o ad N_2O, ma verrebbe escluso nel processo di sintesi.

Evidentemenle nessun fatto chimico conforta l'ipotesi del ferro monovalente. Per contro la riduzione dell'NO ammessa nel processo [1] si verifica con l' idrato ferroso:

$$2Fe(OH)_2 + 2NO + 2OH' = 2Fe(OH)_3 + (N_2O_2)^{\cdot\cdot}.$$

Lo stesso potere riduttore del gruppo (NO) dei nitrososolfuri è analogo a quello di numerosi composti ossigenati inferiori dell'azoto.

Il processo e l'interpretazione data da L. Cambi della sintesi di Pavel ([6]) trovano una saliente analogia con i fatti osservati da O. Baudisch ([7]). Questo A. ha notato la riduzione dei nitriti ad un aggruppamento HNO, operata dall'idrato ferroso in presenza di zuccheri, ed ha riconosciuto il potere riducente di questo gruppo manifestato dalla scissione $HNO = H + NO$. Infine nelle sintesi dei nitrososolfuri, operate direttamente dall'ossido d'azoto, troviamo una manifestazione analoga a diverse altre associazioni di quest'ossido, ad es., nella formazione dei sali dell'acido nitrosoidrossilaminsolfonico dei solfiti; delle nitrosocobaltiamine dalle cobaltoamine.

I dati che finora possediamo non ci permettono di decidere se lo aggruppamento $(N_2O_2)''$ dei nitrososolfuri sia analogo a quello delle nitrosoidrossilamine, oppure a quello dei dimeri labili dei veri nitroso derivati organici, od anche abbia una struttura diversa ([8]); certo possiede un alto grado di reattività che lo distingue da quello dell'acido iponitroso propriamente detto, in cui si isomerizza nelle scissioni. Rimane però comunque stabilito che tutti i fatti chimici noti confermano la presenza nei sali di Roussin di aggruppamenti —NO in istato di riduzione rispetto all'ossido d'azoto, in forma corrispondente ad HNO.

Un'ultima osservazione dobbiamo fare sui rapporti di struttura fra epta-sali e tetra-sali. Diversi autori ([9]) hanno ammesso che gli epta-sali

([6]) *L. Cambi*, Rend. Accad. Lincei, **16**, II, 542 (1907). ([7]) *O. Baudisch*, Ber., **50**, 653 (1917). ([8]) A proposito dell'acido nitrosoidrossilaminsolfonico, vedi *Raschig*, Schwefel- Stickstoffstudien, 108 (1924). ([9]) *Pavel* Ber., **15**, 2602 (1882), ha riconosciuto l'aggruppamento $[SFe(NO)_2]'$ come costituente dei nitrososolfuri delle due serie; analoga ammissione fecero *Marie* e *Marquis*, Compt. Rend., **122**, 1896 (1896) ed

contengano lo stesso aggruppamento $(SFeN_2O_2)'$ dei tetra-sali, che cioè i primi abbiano il complesso $[Fe(SFeN_2O_2)_3NO]'$.

Evidentemente questa struttura si potrebbe applicare perfettamente anche ad aggruppamenti $(SFeN_2O_2)'$ ferrici, pur potendosi ammettere che l'atomo di ferro centrale degli epta-sali sia bivalente.

Gli spettri d'assorbimento delle soluzioni dei nitrososolfuri. — Manchot e Linckh hanno prima indagato lo spettro d'assorbimento dei sali ferrosi contenenti NO e fra questi quelli che più interessano per i confronti con i nitrososolfuri, cioè i sali labili della cosidetta serie bruna del tipo $FeSO_4.NO$ in soluzione acquosa ([10]). Hanno poi esaminato gli epta ed i tetra-sali ([11]).

Dalle curve riportate si deduce che i tetrasali hanno un minimo d'assorbimento a 650/625 mμ, che gli epta-sali presentano un minimo, considerato analogo al precedente, a circa 670 mμ, ma presentano anche un massimo d'assorbimento a 575 mμ. Questo massimo si nota anche nei sali ferrosi bruni su ricordati. Il presunto minimo predetto, da 625 a 670 mμ, considerato comune alle due serie di nitrososolfuri, è attribuito all'aggruppamento $-SFeN_2O_2$; il massimo d'assorbimento degli epta-sali a 580 mμ, analogo a quello a 575 mμ del sale $FeSO_4.NO$, viene attribuito all'atomo di ferro centrale del complesso $[Fe(SFeN_2O_2)_3NO]'$ ritenuto ferroso.

Questi confronti potrebbero confermare tutt'al più i rapporti costitutivi fra le due serie di sali, rapporti già ben precisati per via chimica. Ma non forniscono, come è ovvio, alcun dato sulla presenza del ferro monovalente e tanto meno dimostrano la necessità di una tale ipotesi.

Dobbiamo osservare inoltre che il metodo usato dai predetti autori non è ammissibile: non ha alcun significato il confronto di zone di trasparenza, inoltre lo stesso presunto minimo d'assorbimento è dato da una curva che, corrispondendo al limite di visibilità nell'estremo rosso, è affatto illusoria, come noi stessi abbiamo verificato, con le determinazioni più esatte del coefficente di estinzione che più oltre esporremo.

Manchot e Linckh non tracciano però questa curva verso l'estremo rosso per i sali tipo $FeSO_4.NO$ in soluzione acquosa. Noi, ripetendo le

---

in fine *L. Bellucci* e *De Cesaris*. La deduzione poggia sui rapporti genetici reciproci delle due serie di sali scoperti dallo stesso Roussin, e sulla scissione operata con i sali di diazonio osservata da *K. A. Hofmann* e *Wiede*, Z. Anorg. Chim., **11**, 290 (1896).

([10]) Loc. cit., p. 536. ([11]) Gli AA. hanno eseguito le determinazioni usando uno spessore costante di 7 mm., delle soluzioni di cui facevano variare la concentrazione; essi notavano per visione diretta i limiti della luminosità tracciando le curve $\log cd + 10 : m\mu$.

stesse osservazioni, con metodo anologo, verificammo che la curva poteva tracciarsi in modo affatto simile a quelle dei nitrososolfuri e ne risultava un presunto massimo di trasparenza a circa 660 mμ, *corrispondente a quello degli epta e dei tetrasali*. Cioè quel minimo d'assorbimento che sarebbe caratteristico dei sali di Roussin, e del gruppo $-SFeN_2O_2$, si ritroverebbe nel sale $FeSO_4.NO$, la cui curva non è stata tracciata in modo completo dai precedenti AA.

Si deve concludere che le curve ed i confronti di Manchot e Linckh non hanno alcun significato per quanto riguarda il comportamento cromatico del gruppo $-SFeN_2O_2$ e la costituzione di questo.

Mancava però un'indagine esatta degli spettri d'assorbimento dei nitrososolfuri e noi, dopo una prima revisione dei dati su riferiti, passammo alle determinazioni degli indici d'assorbimento dei composti

$K.Fe_4S_3(NO)_7$; $K.FeS(NO)_2$; $C_6H_5S.Fe(NO)_2$; $K.Fe(S_2O_3)(NO)_2$;

e, per eventuali analogie, dei sali ferrici $Fe(N_2O_2.C_6H_5)_3$; $Fe(CNS)_3$

PARTE SPERIMENTALE.

1. Dapprima abbiamo voluto controllare le curve di Manchot e Linckh il significato delle quali abbiamo già illustrato. Usammo uno spettroscopio Hilger D. 2 a deviazione costante. Osservammo che per alcuni sali l'andamento dell'assorbimento era influenzato sensibilmente dalla diluizione e perciò, a differenza dei predetti AA., usammo soluzioni a concentrazione costante per ciascun sale impiegando il tubo di Baly. Tracciammo così le curve riportate nella fig. 1, in cui analogamente a Manchot riportiamo sulle ascisse i valori $\log (c \times d) + 10$.

Le osservazioni vennero compiute a temperature ambiente.

Le curve tracciate concordano con quelle dei precitati AA. La curva del sale $FeSO_4.NO$ a noi è risultata completa, analoga a quella del sale $K.Fe_4S_3(NO)_7$, come abbiamo già detto. Questi due sali hanno in comune il massimo d'assorbimento a circa 580 mμ, ma il presunto minimo d'assorbimento si ritrova egualmente in essi e corrisponde anche alla zona di massima trasparenza dei tetrasali e di alcuni sali ferrici, quali $Fe(N_2O_2C_6H_5)_3$ (sale ferrico del cupferron) e $Fe(CNS)_3$.

Cioè contrariamente a quanto hanno creduto di vedere Manchot e Linckh, da queste curve non è possibile trarre alcun indizio sulla presenza del raggruppamento $-S.FeN_2O_2$ nei sali epta, presenza che per altro risulta dimostrata per via chimica.

2. Per la misura razionale dell'assorbimento delle soluzioni predette usammo uno dei metodi generalmente impiegati per la determinazione del coefficiente d'estinzione ε. Impiegammo cioè lo stesso spettroscopio ed un spettrofotometro Hilger ([12]) a settori rotanti; opportunamente elevando la velocità del settore, in confronto a quanto si usa con la camera fotografica, per potere eseguire le misure a visione diretta. I risultati sono riportati nella tabella quì sotto riportata e nella fig. 2.

$K.Fe_4S_3(NO)_7$ $^M/_{250}$		$K.Fe_4S_3(NO)_7$ $^M/_{2500}$		$K.Fe_4S_3(NO)_7$ $^M/_{10000}$	
m μ	log. ε	m μ	log. ε	m μ	log. ε
700	2.796	675	2.991	675	2 954
650	3 165	650	3.131	650	3.065
600	3.380	600	3.352	600	3.292
587	3.414 (max)	581	3.399 (max)	579	3.272 (max)
562	3.380 (min)	556	3 350 (min)	560	3.289 (min)
550	3.396	550	3.362	550	3.314
500	3.592	500	3.544	500	3 522

$K.S_2O_3Fe(NO)_2$ $^M/_{500}$		$Fe(NO)SO_4$ $^M/_{50}$		$Fe(N_2O_2C_6H_5)_3$ $^M/_{500}$	
m μ	log. ε	m μ	log. ε	m μ	log. ε
700	1.700	700	1.180	625	1.703
675	2.046	750	1.532	600	2.160
650	2.204	600	1.861	575	2.254
625	2.301	591	1.875 (max)	550	2.450
600	2.348	550	1.780	525	2.663
575	2.442	546	1.778 (min)	500	2.901
550	2.490	500	2.000	475	3.140
525	2.643				
500	2.760				
475	2.952				

$K.SFe(NO)_2$ $^M/_{250}$		$C_6H_5SFe(NO)_2$ $^M/_{500}$		$Fe(CNS)_3$ $^M/_{5000}$	
m μ	log. ε	m μ	log. ε	m μ	log. ε
700	1.682	675	1.835	625	1.903
650	1.853	650	2.124	600	2.110
600	2.033	600	2.417	575	2.371
550	2.301	575	2.515	550	2.604
500	2.716	550	2.654	500	2.960
475	2.906	500	3.000		

([12]) Per l'uso dello spettrofotometro a settori rotanti, rimandiamo alla recente pubblicazione di *E. B. R Prideaux*, Chemistry and Industry, 45, 664 (1926).

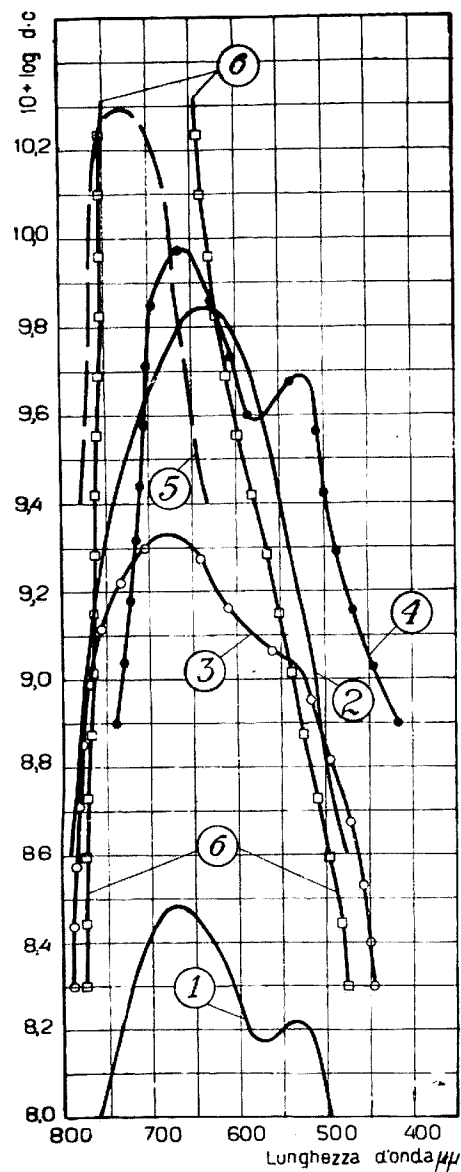



FIG. 1.

(1) $K.S_3Fe_4(NO)_7$ M/500
(2) $K.SFe(NO)_2$ M/100
(3) $K.S_2O_3Fe(NO)_2$ M/250
(4) $Fe(NO)SO_4$ M/25
(5) $Fe(CNS)_3$ M/20
(6) $Fe(C_6H_5N_2O_2)_3$ M/100

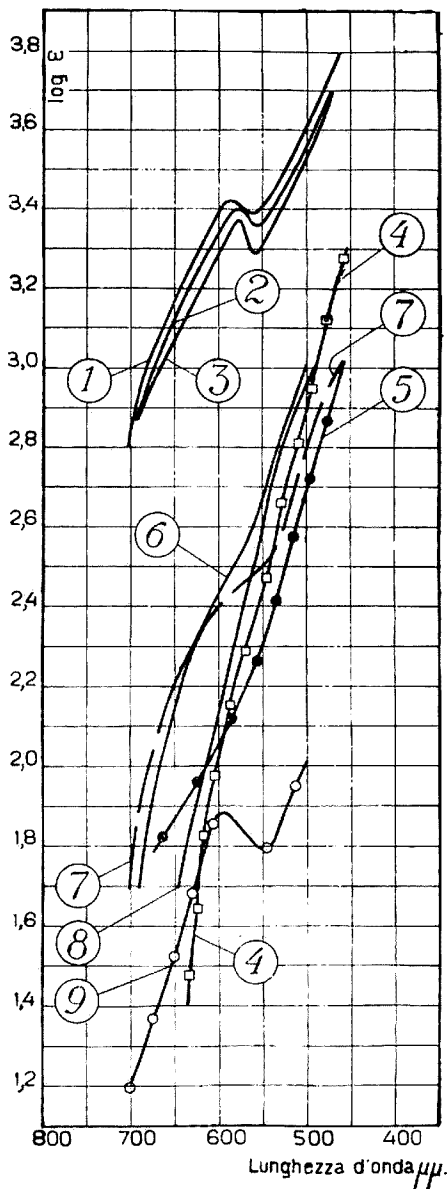
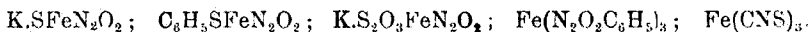



FIG. 2.

(1) $K.S_3Fe_4(NO)_7$ M/250
(2) $K.S_3Fe_4(NO)_7$ M/2500
(3) $K.S_3Fe_4(NO)_7$ M/10000
(4) $Fe(C_6H_5N_2O_2)_3$ M/500
(5) $K.SFe(NO)_2$ M/250
(6) $C_6H_5.SFe(NO)_2$ M/500
(7) $K.S_2O_3Fe(NO)_2$ M/500
(8) $Fe(CNS)_3$ M/500
(9) $Fe(NO)SO_4$ M/50

Dal confronto delle curve risulta una notevole vicinanza dei limiti di assorbimento dei composti:

$K.SFeN_2O_2$; $C_6H_5SFeN_2O_2$; $K.S_2O_3FeN_2O_2$; $Fe(N_2O_2C_6H_5)_3$; $Fe(CNS)_3$.

Volendo trarre una conclusione chimica dall'andamento degli indici di assorbimento, si dovrebbe concludere che questi corpi sono tutti analoghi e cioè ferrici.

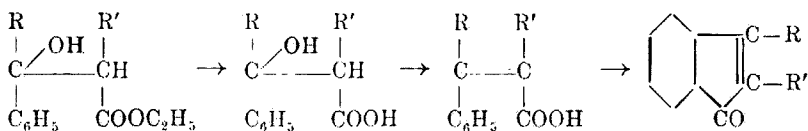
Gli eptanitrososolfuri ripetono l'analogia con $FeSO_4.NO$, presentano un massimo d'assorbimento a circa 575 mμ. Ma questo massimo è notevolmente influenzato dalla concentrazione. Risulta meno accentuato nelle soluzioni più concentrate, con cui abbiamo potuto operare ($KS_3Fe_4(NO)_7 = {}^{M}/_{250}$), dato l'intenso colore del sale. Questo fatto fa pensare alla facile decomponibilità dei sali epta. La diluizione sembra agire generando ferro ferroso ed NO, che pure risultano per azione degli acidi sui sali stessi. Probabilmente tale andamento degli spettri è dato dall'atomo di ferro centrale dell'aggruppamento $[Fe(SFeN_2O_2)_3NO]'$. D'altra parte notiamo che un accenno ad una analoga deformazione della curva d'assorbimento esiste nel sale KS_2O_3,FeN_2O_2, pure facilmente decomponibile.

CONCLUSIONE. — Viene stabilito che gli spettri d'assorbimento dei composti contenenti gli aggruppamenti $—S.Fe.N_2O_2$ e $—S_2O_3.Fe.N_2O_2$ si presentano analoghi a quelli dei composti ferrici $Fe(N_2O_2C_6H_5)_3$ e $Fe(CNS)_3$; che lo spettro di assorbimento del sale $KS_3Fe_4(NO)_7$ indica la presenza di ferro ferroso come in $FeSO_4.NO$, nelle soluzioni a grande diluizione; che l'assorbimento della luce da parte delle soluzioni dei nitrososolfuri predetti non presenta alcuna caratteristica che giustifichi l'ipotesi della presenza in essi del ferro monovalente.

Milano. — Istituto di Chimica industriale della R. Università.

de FAZI Remo. — **Studi intorno agli indoni.** - Nota VIII.

In alcune note precedenti ([1]) ho dimostrato come sia possibile ottenere gli indoni per azione dell'acido solforico concentrato sugli eteri etilici degli acidi β fenil-lattici contenenti nelle posizioni α e β gruppi alchilici o arilici. La reazione è stata da me rappresentata con il seguente schema:

$$\begin{array}{ccc} R & & R' \\ | & /OH & | \\ C & \text{———} & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} R & & R' \\ | & /OH & | \\ C & \text{- - —} & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} R & & R' \\ | & & | \\ C & \text{- - —} & C \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C-R \\ \quad \| \\ \diagdown C-R' \end{array} \\ \diagdown CO \diagup \end{array}$$

Per quanto mi sembrasse la più logica delle interpretazioni, alcune osservazioni fatte nel lungo periodo dedicato a questi studi non mi hanno convinto dell'esattezza della mia ipotesi.

Però la dimostrazione dell'andamento di questa reazione, che mi ha permesso la sintesi di parecchi indoni, non mi sembrava facile, perchè non era possibile isolare i prodotti intermedi al momento della formazione: mi sono valso però di altre ricerche per giungere egualmente alla dimostrazione.

Ho studiato dapprima il comportamento dell'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico all'azione dell'anidride fosforica. Quando l'esperienza viene eseguita in ambiente anidro e l'anidride fosforica si fa reagire per circa due ore, si ottiene soltanto l'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico (α-metil-β-difenil-acrilico), si ha quindi soltanto l'eliminazione di una molecola di acqua. Se si prolunga invece l'azione dell'anidride fosforica per circa 8 ore si ottiene anche l'α-metil-β-fenil-indone.

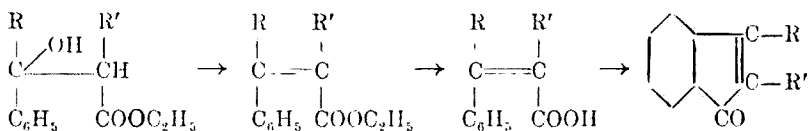
Questo risultato ha un'importanza decisiva per chiarire l'andamento di queste reazioni. Infatti mentre l'anidride fosforica toglie una mole-

([1]) **Rend. accad. Lincei, 24,** 150 (1915); **questa Gazzetta, 45, b,** 143 **(1915); Rend. accad. Lincei, 24,** 343 (1915); **questa Gazzetta, 46, a,** 356 (1916); **49, b,** 253, (1919); **51, I, 164 (1921); Rend. accad. Lincei, 32, II,** 227 (1923); **questa Gazzetta, 54, II,** 85 **(1924): Rend. accad. Lincei, 33, II,** 494 **(1924)**; **questa Gazzetta, 54,** 996 (1924); **54,** 1000 **(1924).**

cola di acqua a ciascuna molecola di etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico per trasformarlo nel rispettivo etere cinnamico, si forma contemporaneamente dell'acido fosforico il quale saponifica l'etere etilico dell'acido α metil-β-fenil-cinnamico e sull'acido così formatosi agisce ancora l'anidride fosforica trasformandolo nell'α-metil-β-fenil-indone.

Quindi mentre l'anidride fosforica è capace di togliere con molta facilità la prima molecola di acqua, la saponificazione per opera dell'acido fosforico avviene lentamente, il che sta a dimostrare la minor resistenza del gruppo OH alla presenza dell'anidride fosforica. Inoltre facendo reagire contemporaneamente l'anidride fosforica e l'acido fosforico sull'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico si ottiene quasi tutto etere etilico dell'acido α metil-β-fenil-cinnamico e pochissimo α-metil-β-fenil-indone. Invece per azione dell'anidride fosforica e dell'acido fosforico sull'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico si ottiene più rapidamente l'α-metil-β-fenil-indone. Con ciò è sufficientemente provato che la saponificazione dell'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico avviene più difficilmente di quella dell'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil cinnamico e d'altronde esperienze già da me pubblicate ([2]) mi avevano fatto notare il differente comportamento di due eteri alla saponificazione con gli acidi e gli alcali

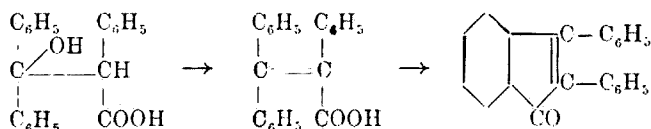
Infine un'altra osservazione che può servire di conferma a queste mie considerazioni e cioè che quando si aggiunge l'acido solforico all'etere etilico dell'acido α-metil-β difenil-lattico, non si ha subito la caratteristica colorazione verde smeraldo dovuta alla formazione dell'α-metil-β fenil indone ([3]) ma si nota dapprima una fugace colorazione giallo arancio, dovuta certamente alla presenza del doppio legame formatosi nell'eliminazione di una molecola di acqua nel passaggio dall'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil lattico a etere etilico dell'acido α-metil-β fenil cinnamico. Pertanto mi sembra esatto esprimere la reazione con il seguente schema:

$$\begin{array}{cc} R & R' \\ | \diagup OH & | \\ C & \!\!\!-\!\!\!-CH \\ | & | \\ C_6H_5 & COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{cc} R & R' \\ | & | \\ C & \!\!\!-\!\!\!-C \\ | & | \\ C_6H_5 & COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{cc} R & R' \\ | & | \\ C & \!\!\!=\!\!\!=C \\ | & | \\ C_6H_5 & COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup C-R \\ \quad \| \\ \diagdown C-R' \end{array} \\ CO \end{array}$$

([2]) Rend. accad. Lincei, **25**, 92 (1916); questa Gazzetta, **46**, a, 268 (1916).
([3]) Rend. accad. Lincei, **24**, 343 (1915); questa Gazzetta, **46**, a, 356 (1916); **51**, 1, 164 (1921).

* * *

Ho applicato questa reazione per la sintesi dell'α-β-difenil-indone dall'acido α-fenil-β difenil-lattico (4). L'α-β-difenil-indone era già stato da me ottenuto per azione dell'anidride fosforica sull'acido α-β-difenil-lattico (5), ma ho voluto provare se era possibile ottenerlo anche con lo stesso metodo che avevo impiegato per l'α-metil-β-fenil-indone e per l'α-etil-β-fenil-indone (6).

Nelle condizioni descritte nella parte sperimentale, per azione dell'acido solforico concentrato sull'acido α-fenil-β-difenil-lattico si ottiene l'α-β difenil-indone con rendimenti quasi teorici:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5 & C_6H_5 \\ \ \ \diagup OH & | \\ C \text{———} & CH \\ | & | \\ C_6H_5 & COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ll} C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | \\ C & = C \\ | & | \\ C_6H_5 & COOH \end{array} \longrightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C - C_6H_5 \\ \| \\ C - C_6H_5 \\ CO \end{array} \right.$$

Di questo indone è stata preparata l'ossima e il fenil-idrazone.

PARTE SPERIMENTALE.

L'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico si prepara per azione dell'α-bromo-propionato di etile sul benzofenone in presenza di zinco granulare, secondo le indicazioni date da Rupe (7).

In un pallone di vetro della capacità di 300 cc. con refrigerante a ricadere si disciolgono 10 gr. di questo etere, ben disseccato, in 100 cc. di benzolo anidro e si aggiungono poi circa gr. 10 di anidride fosforica e si lascia a bagnomaria per due ore. La soluzione incolora diviene dopo pochi minuti di colore giallo verde pallido e al termine della reazione è verde intenso. Si decanta la soluzione e si distilla il solvente: rimane così un olio giallastro che per raffreddamento solidifica. Cristallizzato dall'alcool etilico si ha in prismi incolori, lucenti che

(4) **Rend. accad. Lincei, 24,** 439 **(1915)**; **questa Gazzetta, 45, a.** 552 (1915).
(5) **Vedi nota 4.** (6) **Rend. accad. Lincei, 33,** II, 494 (1924); **questa Gazzetta, 54,** 996 **(1924).** (7) ***Rupe, Steiger, Fiedler*, Ber., 47, I,** 66 (1914)

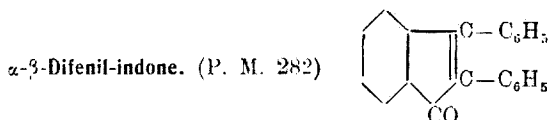
fondono a 87-88°. Il composto così ottenuto già da me descritto ([8]) è l'etere etilico dell'acido α-metil-β fenil-cinnamico. Il rendimento è quasi teorico.

Questo etere si colora in verde smeraldo con acido solforico concentrato; versando la soluzione solforica in ghiaccio si ottiene l'α-metil-β fenil-indone ([9]).

Se si opera nelle stesse condizioni, prolungando l'ebollizione a ricadere per otto ore, si nota che la soluzione benzenica diviene di colore giallo arancio. Distillato il solvente, il prodotto oleoso che rimane si cristallizza dall'alcool: si ottiene contemporaneamente l'etere etilico dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico e l'α-metil-β-fenil-indone. Da 10 gr. di etere etilico dell'acido α metil-β-difenil-lattico si ottengono circa gr. 7,8 dell'etere cinnamico corrispondente, e gr. 1,10 di α-metil-β-fenil-indone.

Quando la reazione si fa avvenire oltre che con l'anidride fosforica contemporaneamente anche con 3 gr. di acido fosforico, i prodotti che si ottengono sono gli stessi e le quantità quasi eguali a quelle della precedente esperienza.

Invece se si fanno reagire per otto ore 25 gr. di anidride fosforica e 5 gr. di acido fosforico su gr. 10 di etere etilico dell'acido α metil-β-fenil cinnamico (e non su quello lattico corrispondente) disciolto in 100 cc. di benzolo anidro, si ottengono circa 3,2 gr. di α-metil-β-fenil-indone.

α-β-**Difenil-indone.** (P. M. 282) [formula: anello benzenico condensato con $C-C_6H_5$, $C-C_6H_5$, CO]

L'acido α-fenil-β-difenil-lattico è stato preparato per azione della luce solare sul benzofenone e acido fenil-acetico ([10]).

A 5 gr. di acido α-fenil-β-difenil lattico si aggiungono cc. 10 di acido solforico concentrato: si ha subito una fugace colorazione gialla, poi rossa e infine verde smeraldo. Dopo circa quindici minuti non si notano più cristalli di acido trifenil-lattico. Si lascia compiere la reazione a temperatura ordinaria per due ore. Poi si versa la soluzione solforica su dei piccoli pezzi di ghiaccio: si ottiene allora un precipitato di colore rosso: si separa per filtrazione e si cristallizza dall'alcool etilico. Si ottengono

([8] e [9]) Questa Gazzetta, 46, I, 277 (1916). ([10]) *Paternò*, questa **Gazzetta, 40, II,** 323 (1910); *R. de Fazi*, questa Gazzetta, 56 186, (1926).

così dei bellissimi cristalli lucenti di colore rosso granato che fondono a 152-153°. Si analizza:

trovato %: C 89,06; H 5,18.

calcolato per $C_{21}H_{14}O$: 89,40; 4,90.

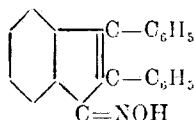
Questo indone dà con acido solforico concentrato la caratteristica colorazione verde smeraldo.

Dalle acque madri alcooliche oltre che ottenere ancora un po' di indone si riesce a separare un composto setaceo di colore arancio che fonde a 209-211°. Inoltre poichè l'α-β-difenil-indone è un poco solubile in acido solforico diluito, quando si versa nel ghiaccio la soluzione non precipita tutto l'indone e se ne può perciò ottenere dell'altro aggiungendo una soluzione acquosa di ammoniaca fino a reazione neutra.

Il rendimento totale è così di gr. 4,2, quindi quasi il 95 % del teorico: mentre preparando l'α-β-difenil-indone per azione dell'anidride fosforica sull'acido α fenil-β-difenil-lattico disciolto in xilolo si ottiene appena il 30 % del teorico e con un procedimento lungo e costoso ([11]).

Il composto fondente a 209-211° si forma in quantità piccolissima, tanto che consumando tutto l'acido α-fenil-β-difenil-lattico da me preparato (gr. 9 circa) sono riuscito a separare solo gr. 0,08 di questo composto. Dalle poche reazioni eseguite escludo che possa trattarsi di un polimero dell'α-β-difenil-indone e mi sembra probabile che sia dovuto ad una impurezza dell'acido trifenil-lattico, il che fa supporre che per azione della luce solare sul benzofenone e l'acido fenil-acetico si formi insieme all'acido α fenil-β-difenil-lattico anche tracce di un altro composto.

Ossima dell'α-β-difenil-indone (P.M. 297).

C—C_6H_5
C—C_6H_5
C=NOH

Si fanno bollire a ricadere per tre ore gr. 0,5 di α-β-difenil-indone e gr. 0,5 di cloridrato di idrossilamina disciolti in 100 cc. di alcool etilico. Dopo raffreddamento per aggiunta di acqua distillata precipita una sostanza colorata in giallo: cristallizzata dall'alcool etilico si presenta in piccoli aghi di colore giallo intenso, che fondono a 246-247°.

Il prodotto della reazione, dopo averlo disseccato a 100°, e poi in essiccatore su anidride fosforica si analizza:

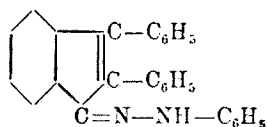
([11]) **Questa Gazzetta, 45**, I, 552 (1915).

Trovato: N % 4,88.

Calcolato per $C_{21}H_{15}ON$: 4,70.

L'ossima dell'α-β-difenil-indone così ottenuta è identica a quella che ebbero per altra via Garcia e Medrano [12]. È molto solubile in alcool etilico e metilico, cloroformio, acetone, acido acetico e benzolo. Con acido solforico concentrato si colora in rosso violaceo, con acido nitrico o cloridrico in giallo.

Fenil-idrazone dell'α-β-difenil indone (P.M. 372).

C_6H_4 / C—C_6H_5 / C—C_6H_5 / C=N—NH—C_6H_5

Si disciolgono gr. 0,5 di α-β-difenil-indone e gr. 0,5 di cloridrato di fenil-idrazina in 100 cc. di alcool etilico e si fa bollire a ricadere per tre ore. Per aggiunta di acqua distillata precipita una sostanza di colore giallo arancio, che si cristallizza dall'alcool etilico. Si ha in questo modo il prodotto della reazione in aghi lucenti di colore giallo arancio che fondono a 175-176°. All'analisi dà i seguenti risultati:

Trovato: N % 7,72.

Calcolato per $C_{27}H_{20}N_2$: 7,50.

Il fenil-idrazone dell'α-β-difenil-indone è facilmente solubile in alcool etilico e metilico, cloroformio, acetone e benzolo.

Con acido solforico concentrato si colora prima in rosso, poi in rosso bruno e infine in nero. Con acido cloridrico concentrato sia a freddo che a caldo rimane incolore; con acido nitrico si colora a freddo in giallo bruno.

Roma. — Laboratorio di Chimica applicata della R. Scuola d'Ingegneria.

([12]) *Gargia* e *Medrano*, Anal. soc. Espanola Fis. e Quim., **21**, 436 (1923).

de FAZI Remo. — Studi intorno agli indoni. - Nota IX. Sui truxoni.

Recentemente Brass [1] in due interessanti lavori sugli indoni e sulla grandezza molecolare dei truxeni e dei suoi derivati rammenta alcune mie ricerche affermando che io [2] ammetto senz'altro « la costituzione dimolecolare » per gli alchil e aril truxoni (I), come Stoermer e Foester [3] avevano anche dimostrato per il truxone (II) e come egli conferma nelle sue due Note per il truxen-chinone (III) e per il diindenilene (IV):

R R
C—C
C—C
CO R' R' CO

I.

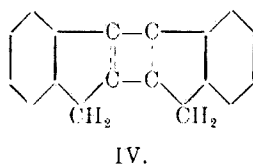
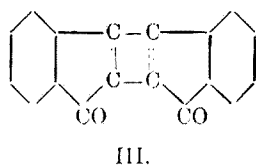
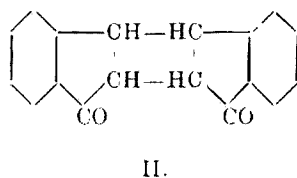
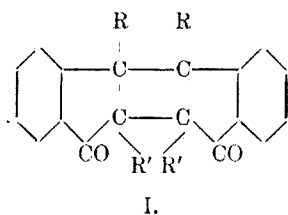
CH—HC
CH—HC
CO CO

II.

C—C
C—C
CO CO

III.

C—C
C—C
CH_2 CH_2

IV.

Mi permetto perciò di insistere ancora una volta per far conoscere due mie Note [4] che certamente devono essere sfuggite anche a Brass, come accadde a Stoermer, nelle quali dimostro con la determinazione del peso melecolare che tra i prodotti ottenuti per azione dell'acido solforico concentrato sull'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico vi sono due di fenil-truxoni (V e VI):

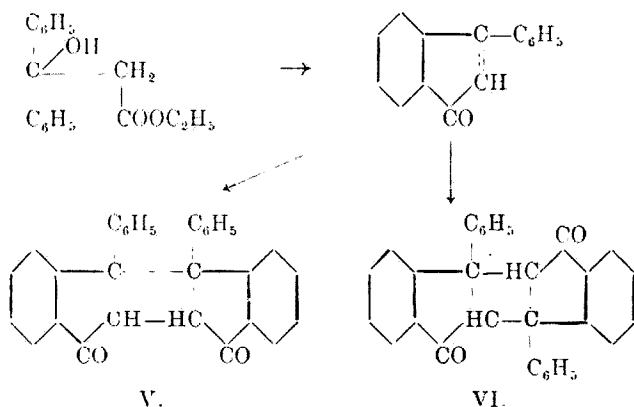
[1] *Brass Kurt*, Ber., **59**, 1266 (1926) e **59**, 1278 (1926). [2] Questa Gazzetta, **54**, 1000 (1924). [3] *Stoermer* e *Foester*, Ber., **52**, 1255 (1919). [4] Questa Gazzetta, **49**, (II), 253 (1919) e Rendiconti delle Società Chimica Italiana, **7**, 20 (1915).

C_6H_5, OH, C, CH_2, C_6H_5, $COOC_2H_5$ → C—C_6H_5, CH, CO

C_6H_5 C_6H_5 C — C CH—HC CO CO

V.

C_6H_5 CO C—HC HC—C CO C_6H_5

VI.

Intanto con un tale risultato sperimentale non v'è più alcun dubbio su tutte le polemiche sorte per le ipotesi fatte da Liebermann ([5]), da Hausmann ([6]), e da moltissimi altri ([7]) sulla grandezza molecolare dei truxoni, e mi fa piacere che i risultati da me ottenuti siano stati anche confermati per altre vie da Stoermer e Foester, e per i truxeni e i truxen-chinoni da Brass.

Avevo tale certezza che anche i truxeni avessero analoga costituzione chimica, che in un'altra Nota pubblicata nel 1924, pur non avendo ancora eseguite esperienze, ammettevo che i risultati ottenuti nelle ricerche fatte sui truxoni « potevano anche chiarire altri studi fatti sui truxeni ([8]) ».

E poichè resta così dimostrata la grandezza molecolare dei truxoni e dei truxeni, mi sembra anche esatto non dire che essi sono « dimolecolari » perchè ciò è giusto soltanto quando s'intenda di riferirli alla molecola degli indoni e degli indeni.

* * *

Dagli studi già pubblicati e da quelli eseguiti ora per la sintesi dei truxoni ho potuto constatare che non è sempre possibile con uno stesso metodo, la sintesi di differenti truxoni.

([5]) *Liebermann* e *Bergami*, Ber., **22**, 786 (1889) e **23**, 317, (1890). ([6]) *Hausmann*, Ber., **22**, 2023 (1889). ([7]) *S. Gabriel* e *A. Michael*, Ber., **10**, 1557 (1887) e **11**, 1007 (1878); *Wislicienus*, Ann. **277**, 362 (1894); *Kipping*, Soc. **65**, 269, (1894); *Kostanecki* e *L. Laczkowski*, Ber., **30**, 2143 (1897); *F. Ephraim*, Ber., **31**, 2089 (1898); *Wislicienus*, Ber., **31**, 2935 (1898); *W. Manthey*, Ber., **33**, 3081 (1900); *A. Michael*, Ber. **39**, 1908 (1906). ([8]) Questa Gazzetta, **54**, 1000 (1924).

Infatti per azione dell'acido solforico concentrato sul β-fenil-indone si ottengono due difenil-truxoni, mentre l'acido solforico, nelle medesime condizioni, non agisce sull'α-metil-β-fenil-indone. E da questo indone è possibile passare ai dimetil-difenil-truxoni per azione delle radiazioni emesse da una lampada in quarzo a vapori di mercurio. Infine α etil-β-fenil indone non dà i corrispondenti truxoni nè con l'acido solforico concentrato, nè con tali radiazioni.

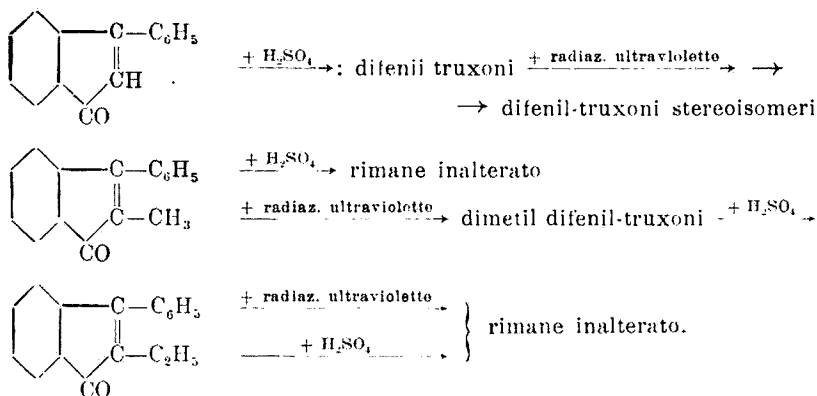
Mi sembra questo un raro esempio di sensibilità del doppio legame degli indoni ai differenti gruppi alchilici o fenilici rispetto alle differenti azioni chimiche o fisiche.

Ed è anche interessante notare il comportamento di alcuni truxoni a questi stessi agenti.

I due difenil-truxoni da me ottenuti per azione dell'acido solforico concentrato sul β-fenil-indone, si trasformano negli altri due stereoisomeri per azione delle radiazioni emesse da una lampada in quarzo a vapori di mercurio; mentre i due dimetil-difenil-truxoni avuti per azione di tali radiazioni sull'α-metil-β-fenil-indone, con acido solforico concentrato danno l'α-metil-β-fenil-indone. Infine l'azione prolungata delle radiazioni ultraviolette sul dimetil-difenil-truxone fondente a 307-308° provoca la formazione dell'α-metil β-fenil-indone.

$C_6H_4<\begin{matrix} C-C_6H_5 \\ \| \\ CH \end{matrix}>CO$ (con CO) $\xrightarrow{+ H_2SO_4}$: difenil truxoni $\xrightarrow{+ \text{radiaz. ultraviolette}}$ →
→ difenil-truxoni stereoisomeri

$C_6H_4<\begin{matrix} C-C_6H_5 \\ \| \\ C-CH_3 \end{matrix}>CO$ $\xrightarrow{+ H_2SO_4}$ rimane inalterato
$\xrightarrow{+ \text{radiaz. ultraviolette}}$ dimetil difenil-truxoni $\xrightarrow{+ H_2SO_4}$

$C_6H_4<\begin{matrix} C-C_6H_5 \\ \| \\ C-C_2H_5 \end{matrix}>CO$ $\left.\begin{matrix} \xrightarrow{+ \text{radiaz. ultraviolette}} \\ \xrightarrow{+ H_2SO_4} \end{matrix}\right\}$ rimane inalterato.

Questa trasformazione è stata dimostrata con la seguente esperienza.

Sono stati disciolti gr. 0,5 di truxone, fondente a 307-308°, in 200 cc. di benzolo e la soluzione fu lasciata in un pallone di quarzo posto alla distanza di 10 cm. dalla lampada in quarzo a vapori di mercurio (110 V. 3,5 A.) per circa 80 ore. Dopo due sole ore la soluzione da incolore diviene gialla, e dopo 24 ore è già colorata in giallo arancio inteso.

Dopo tale tempo di esposizione si versa la soluzione in un cristallizzatore e si fa evaporare il solvente in presenza delle stesse radiazioni. Rimane un residuo solido, colorato in arancio che si riprende con 25 cc. di alcool etilico, resta così una sostanza bianca cristallina che è il truxone inalterato. Dalla soluzione alcoolica si ottiene una sostanza di colore giallo arancio e un prodotto resinoso giallo. Dopo parecchie cristallizzazioni si riescono ad ottenere pochi cristalli di colore giallo arancio fondenti 86-88°: sono l'α-metil-β-fenil-indone.

Questo risultato spiega la colorazione gialla che il truxone allo stato solido assume rapidamente all'azione delle radiazioni della lampada a vapori di mercurio, ed anche, ma con minore rapidità, alla luce solare.

Per ora mi limito a queste sole considerazioni per quanto ipotesi nuove si potrebbero fare sulla differente « resistenza » del doppio legame degli indoni all'energia raggiante.

Roma — Laboratorio di Chimica Applicata della R. Scuola d'Ingegneria.

ERRATA-CORRIGE

Vol. 56 pag. 712 – Righe 5ª e 7ª . . . . . leggere $C_4H_4O_8$ **invece di** $C_4H_8O_4$

» » » – » 12ª, 16ª, 21ª, 22ª, 27ª » $C_4H_4O_8$ » $C_4H_8O_6$

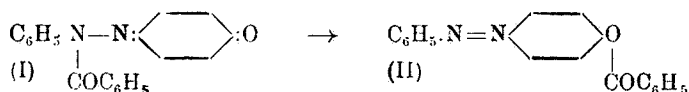
DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia„ - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

BIGIAVI Dino. — Notizia sulla formazione dei benzolazossi-p-fenoli.

Il benzoilderivato del benzolazo p-fenolo viene ossidato dall'acido peracetico nella coppia degli eteri benzoilici dei benzolazossifenoli isomeri, fondenti rispettivamente a 168° e a 128° (¹). Come ho avuto occasione di osservare, tale reazione si compie anche in presenza di anidride acetica (²); il gruppo benzoilico cioè rimane saldamente attaccato all'ossigeno fenolico nel passaggio dall'azo- agli azossiderivati.

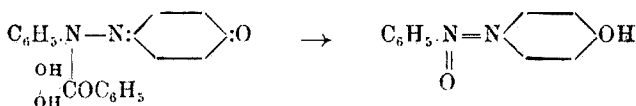
Questo gruppo risulta invece mobile quando è attaccato all'azoto del chinonfenilidrazone: secondo le esperienze di Willstätter e Veraguth (³) in presenza di idrato potassico si ha:

$$\underset{(I)}{C_6H_5\cdot N(COC_6H_5)-N{:}C_6H_4{:}O} \rightarrow \underset{(II)}{C_6H_5\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot COC_6H_5}$$

Con l'acido peracetico, lentamente a freddo (3-4 giorni), in qualche ora a caldo, si ha, partendo dal chinonfenilidrazone (I), il distacco del gruppo benzoilico con formazione del benzolazofenolo che subito viene ossidato nella coppia dei due benzolazossifenoli isomeri. La presenza del benzolazofenolo, implicitamente riconosciuta dalla formazione simultanea dei due azossiderivati, si è potuta rivelare, nei primi stadi dell'azione dell'acido peracetico, mediante la proprietà che questo ossiazocomposto ha di dare sale di diazonio se trattato con acido nitroso, mentre tale proprietà non hanno nè il benzoilderivato del chinonfenilidrazone, nè l'α e il β benzolazossifenoli (⁴). Si scioglie 1 decigrammo di sostanza in 3 cc. di acido acetico e si aggiungono gr. 0,1 di nitrito sodico; dopo 5′ si diluisce con acqua, si filtra e il liquido acquoso, reso alcalino con carbonato sodico (gr. 5), dà o no, a seconda dei casi, azoderivato con β-naftolo:

(¹) *Angeli*, Rend. Accad. Lincei, **23**, II, 30 (1914). (²) *Bigiavi* e *Poggi*, questa Gazzetta, **54**, 117 (1924). (³) Ber., **40**, 1434 (1907). (⁴) Se si tiene presente il comportamento all'acido nitroso del benzolazofenolo, dal corrispondente α azossiderivato il sale di diazonio poteva aversi da nitrosofenil-idrossilammina prima formatasi; dall'isomero β si sarebbe invece dovuto avere acido diazobenzolico.

1. benzolazo-p-fenolo	→	mononitroderiv. (p. f. 128°), p-nitrofenolo, sale di fenildiazonio.
2. benzoilderivato del chinonfenilidrazone	→	inalterato.
3. α-benzolazossi-p-fenolo (p. f. 156°)	→	mononitroderivato (p. f. 125°)
4. β-benzolazossi-p-fenolo (p. f. 117°).	→	inalterato

Poichè l'acido acetico, al contrario del peracetico, lascia a temperatura ordinaria inalterato il benzoilderivato del chinonfenilidrazone (I), non si potrebbe forse escludere che l'acido peracetico non eserciti in parte sul composto (I) una « peridrolisi », che dovrebbe portare direttamente a:

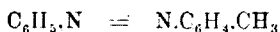
$$C_6H_5.N(OH)(OH)-N(COC_6H_5):C_6H_4:O \rightarrow C_6H_5.N(=O)=N-C_6H_4-OH$$

Una ossidazione di tal genere si ha ancora fra atomo di azoto e carbonio nella nitrosoacetanilide che con l'acqua ossigenata si trasforma in nitrosofenilidrossilammina ([5]).

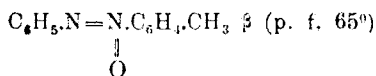
Firenze. — Laboratorio di Chimica Organica della R. Università.

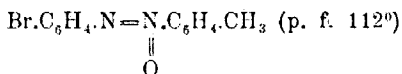
([5]) *Bamberger* e *Baudisch*, Ber., **42**, 3587 (1909).

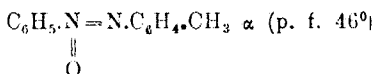
BIGIAVI Dino e SABATELLI Vincenzo. — I due benzolazossi-p-toluoli isomeri.

Ossidando con acido peracetico il p-metilazobenzolo:

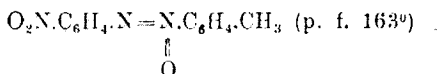
$$C_6H_5.N = N.C_6H_4.CH_3$$

si giunge alla coppia dei due azossiderivati isomeri, che si possono separare fra loro per ripetute ed accurate cristallizzazioni frazionate. Essi fondono a 65° e 46°, e la loro struttura è stata determinata in base al contegno di entrambi rispetto al bromo. L'isomero fondente a 65° dà un monobromoderivato (p. f. 112°) in cui l'atomo di bromo è situato in posizione p' rispetto al metile, poichè da questa sostanza per riduzione in soluzione acida si hanno due basi, p-bromoanilina e p-toluidina, per riduzione in soluzione neutra si ha un idrazoderivato, che trattato con ossido giallo di mercurio si è trasformato in p-bromo-p'-metilazobenzolo identico a quello da noi preparato per altra via. Il fatto dunque che il bromo si è portato nell'anello che non contiene il metile, fa escludere nel metilazossicomposto di partenza la presenza dell'aggruppamento $\underset{\overset{\|}{O}}{C_6H_5.N} =$ poichè in un tale gruppo l'anello aromatico sarebbe stato inaccessibile all'azione del bromo, secondo le considerazioni di Angeli per gli azossicomposti. Al composto in questione compete quindi la struttura β:

$$C_6H_5.N = \underset{\overset{\|}{O}}{N}.C_6H_4.CH_3 \quad \beta \text{ (p. f. } 65^\circ)$$

e al suo bromoderivato: spetta la formula:

$$Br.C_6H_4.N = \underset{\overset{\|}{O}}{N}.C_6H_4.CH_3 \text{ (p. f. } 112^\circ)$$

mentre di conseguenza al 2° metilazossibenzolo isomero, la costituzione:

$$C_6H_5.\underset{\overset{\|}{O}}{N} = N.C_6H_4.CH_3 \quad \alpha \text{ (p. f. } 46^\circ)$$

A riprova di quanto sopra si è accennato, abbiamo constatato che quest'ultimo azossiderivato non reagisce con bromo (conferma della presenza del residuo $C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}$), almeno nelle stesse condizioni in cui abbiamo operato per l'altro isomero.

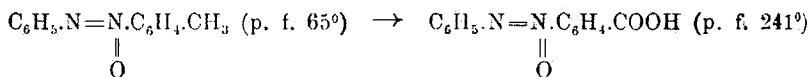
Inoltre, per azione di acido nitrico concentrato sull'azossicomposto p. f. 65°, abbiamo preparato un mononitroderivato, con il gruppo nitrico in p'- rispetto al metile:

$$O_2N.C_6H_4.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.CH_3 \quad (\text{p. f. } 163^0)$$

Questo stesso composto si ottiene con buon rendimento ossidando con acido peracetico il già noto p-p'-nitro-metil-azobenzolo.

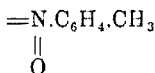
Stabilita così la struttura dei due metilazossibenzoli, abbiamo esaminato il loro comportamento rispetto a vari reattivi.

Azione della luce. — L'isomero α (p. f. 46°) si trasforma in una polvere color ruggine, solubile in alcali, mentre il β (p. f. 65°) molto più lentamente si colora in giallo limone (composto solubile in alcali); per tale diversa intensità di azione, i due composti si comportano nello stesso modo come ciascuna coppia di isomeri degli o- e p-benzolazossifenoli.

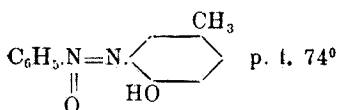
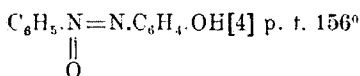
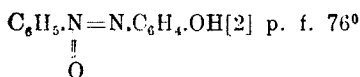
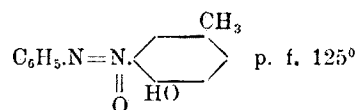
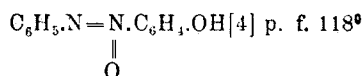
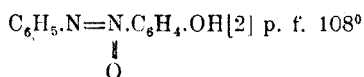
Azione dell'acido cromico. — Entrambi gli isomeri sciolti in acido acetico, scaldati con acido cromico, danno i rispettivi acidi p-benzolazossicarbonici, che fondono a 231° (isomero α) e 241° (isomero β). Risulta sensibilmente più resistente all'azione dell'ossidante l'isomero β:

$$C_6H_5.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.CH_3 \ (\text{p. f. } 65^0) \longrightarrow C_6H_5.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.COOH \ (\text{p. f. } 241^0)$$

tanto che da un miscuglio dei due metilazossicomposti, dopo trattamento con acido cromico, si può ricavare l'isomero β allo stato puro.

È dunque l'isomero contenente l'aggruppamento:

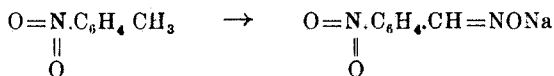
$$={\underset{\underset{O}{\|}}{N}}.C_6H_4.CH_3$$

che viene più difficilmente trasformato: l'ossigeno azoico protegge perciò il metile dell'anello aromatico vicino dall'azione dell'ossidante.

Anche la differente resistenza al permanganato che presentano fra loro le seguenti coppie di azossifenoli isomeri dipende dalla posizione dell'ossigeno azoico rispetto all'ossidrile (1):

Vengono facilmente ossidati dal permanganato in soluzione alcalina	Vengono difficilmente ossidati dal permanganato in soluzione alcalina
$C_6H_5.N(=O)=N.C_6H_4.OH[2]$ p. f. 76°	$C_6H_5.N=N(=O).C_6H_4.OH[2]$ p. f. 108°
$C_6H_5.N(=O)=N.C_6H_4.OH[4]$ p. f. 156°	$C_6H_5.N=N(=O).C_6H_4.OH[4]$ p. f. 118°
$C_6H_5.N(=O)=N.C_6H_3(CH_3)(HO)$ p. f. 74°	$C_6H_5.N(=O)=N.C_6H_3(CH_3)(HO)$ p. f. 125°

Anche l'acido peracetico, fatto agire a lungo (30-40 ore a 100°) sui due benzolazossi-p-toluoli isomeri dà origine in piccola quantità agli acidi azossicarbonici. L'ossidazione porta forse pure in minima parte allo spezzamento della molecola fra i due azoti, perchè si avverte l'odore caratteristico del p-nitrotoluolo.

Azione della potassa alcoolica sull'isomero p. f. 65°. — Lascia inalterato il composto, che dopo varie ore a caldo ha assunto un colore giallo carico, pur non avendo variato il suo punto di fusione. Tale intensificarsi di tono è forse indizio di tracce di derivati stilbenici; tali composti si formano dai derivati aromatici contenenti un CH_3 in p- o o- a gruppi nitrici.

Azione del nitrito di etile. — Ricordiamo che l'o- e il p-nitrotoluolo con nitrito di etile in presenza di etilato sodico o potassico si trasformano nei sali delle ossime della o- e p-nitrobenzaldeide (2):

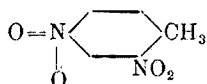
$$O{=}N(=O).C_6H_4\,CH_3 \longrightarrow O{=}N(=O).C_6H_4.CH{=}NONa$$

Nel nostro β azossicomposto si ha il gruppo: $=N(=O).C_6H_4.CH_3$ che si

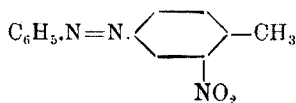
(1) *Angeli, Bigiavi, Carrara,* Rend. accad. Lincei, 31, 442 (1922). (2) *Angeli,* Rend. accad. Lincei., 8, II, 32 (1899).

trova anche nel p-nitrotoluolo. Questa considerazione ci ha indotto ad eseguire esperienze sul β-benzolazossitoluolo in relazione al comportamento sopra ricordato dei due nitrotoluoli: abbiamo infatti potuto constatare che quel composto reagisce in modo analogo, benchè con scarsissimo rendimento.

Formazione di un sale di un'ossima non si ha affatto ponendo a reagire il metilazobenzolo con nitrito alcolico e etilato. Nell'aggruppamento $=N.C_6H_4.CH_3$, che è presente in esso, non si ha più il metile con gli idrogeni mobili, come è invece nel β-metilazossibenzolo, benchè in grado minore che nel p-nitrotoluolo.

A tale proposito ricordiamo che mentre il 2 4 dinitrotoluolo:

O=N⟨ ⟩CH₃ (con O su N e NO_2 sull'anello)

dà facilmente derivati dello stilbene con la benzaldeide, tale proprietà non ha il composto [3]:

$C_6H_5.N=N.\langle\ \rangle-CH_3$ (con NO_2 sull'anello)

DERIVATI DEL P METILAZOBENZOLO.

p-bromo-p'-metilazobenzolo: $Br.C_6H_4.N=N.C_6H_4.CH_3$. — Si prepara per condensazione del p-nitrosotoluolo con la p-bromoanilina in quantità equimolecolari. La reazione si fa avvenire in soluzione acetica (20 cc. acido per gr. 0,5 di nitrosoderivato). Il liquido dal verde passa in breve tempo ad un colore rosso bruno. Cristallizza in un magma di pagliette lucenti rosso rame il bromo-metilazobenzolo. Esso è assai solubile in benzolo e in ligroina; dall'alcool begli aghi rossi setacei fondenti a 153°.

trov. %: N 10,07.

per $C_{13}H_{11}N_2Br$ calc. : 10,18.

p-nitro-p' metilazobenzolo: $O_2N.C_6H_4.N=N.C_6H_4.CH_3$. — Si prepara per condensazione in soluzione acetica di p-nitroanilina e p-nitrosotoluolo. La reazione si compie però molto più lentamente che non la

(3) *Borsche* e *Exss*, Ber., 56, 2357 (1927).

precedente; solo dopo vari giorni dal liquido passato gradatamente dal verde al rosso scuro si sono separati, non con buon rendimento, grossi cristalli aghiformi rosso arancioni del nitroazoderivato, fondenti a 180° [1].

Nitroderivato del benzolazo-p-toluolo. — A gr. 0,6 di p-metilazobenzolo sciolti in 5 cc. acido acetico si aggiungono cc. 6 di acido nitrico (d. 1,45). Si scalda per dieci minuti cautamente a 50-60°. Si separano dei cristalli setacei giallo-scuri, che lavati e seccati fondono a 142-147°. Cristallizzando ripetutamente da alcool si hanno aghi setacei minuti. brillanti, giallo-marroni, che fondono a 153° in un liquido rosso-bruno,

trov. °/₀ : N 17,25.

per $C_{13}H_{11}O_2N_3$ calc. : 17,42.

P-METILAZOSSIBENZOLI ISOMERI.

Gr. 9 di benzolazo-p-toluolo (p. f. 71°) si sciolgono in 90 cc. acido acetico e dopo aggiunta di 9 cc. di perhydrol si scalda a 50-60°. Dopo 20 ore circa il liquido da rosso è divenuto giallo-chiaro e contiene il miscuglio dei due azossi-isomeri. Separarli puri fra loro non è cosa agevole, specialmente se si opera ad una temperatura ambiente di 25-30°, perchè l'isomero α, quando è impuro dell'isomero β, fonde molto basso. Dopo molti tentativi eseguiti, ci sembra che il modo migliore di separazione sia il seguente: la soluzione acetica si lascia raffreddare a 5 10° circa e cristallizzare per varie ore: di solito si formano delle lamelle gialle e ciuffi di aghi compenetrati insieme, in modo che è difficile separare fra loro le due forme; con una spatolina si toglie dal precipitato qualche cristallino aghiforme che si lava dibattendolo rapidamente in poco acido acetico: si ridiscioglie ora il precipitato nel liquido intiepidendolo un poco e lo si innesca con qualcuno di questi aghetti; con grande lentezza, a circa 10°, senza muovere la bevuta, si deposita una rete di grossi cristalli trasparenti giallo-chiari, prismatici, ramificati, dell'isomero β (che si forma in minor copia e fonde più alto) (gr. 2 circa). Avendo cura di operare in tal modo, si ha un prodotto che fonde a 60° circa e che con una o due cristallizzazioni da alcool fonde a 65° e più non aumenta il punto di fusione.

trov. °/₀ : N 13,23.

per $C_{13}H_{12}ON_2$ calc. : 13,20.

[1] Il p. f. coincide con quello del composto preparato da Bamberger, (Ber., 35, 1427) per altra via.

Le acque madri acetiche, decantate dopo dodici ore dai cristalli, e innescate con qualche lamina, che è la forma in cui si presenta l'altro isomero, separano delle grosse squame opache con un bordo più assottigliato dell'altro, colorate in un giallo lievemente più chiaro dell'isomero β, e sono costituite dall'isomero α, impuro dell'altro. Fondono a 35-40° circa. Si filtrano e si lasciano asciugare. Dopo ripetute cristallizzazioni da alcool, fondono a 46° e possono aversi sotto forma di losanghe giallo-chiare, ma più spesso in squame.

trov. %: N 13,17.

per $C_{13}H_{12}ON_2$ calc. : 13,20.

Dalle acque madri acetiche, diluite con acqua, filtrate e ricristallizzate da alcool, si ottengono ancora cristalli fondenti a 35-40°, insieme a piccole quantità dell'isomero β. È interessante notare che le soluzioni alcoliche del miscuglio possono indifferentemente separare per cristallizzazione l'uno o l'altro isomero, naturalmente non perfettamente puri a seconda dell'innesco ([5]).

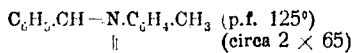
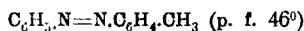
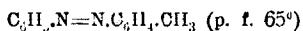
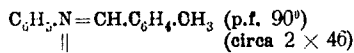
Riguardo all'isomero β (p. f. 65°) comunichiamo alcuni dati cristallografici sommari determinati dietro nostro invito nel Laboratorio di Mineralogia di questa Università:

Sistema cristallino: monoclino

$$a : b : c = 0,7138 : 1 : 0,7145 \qquad \beta = 70°,55'$$

Quest'isomero cristallizza assai meglio dell'isomero α. Si è potuto esaminare un numero notevole di cristalli, i quali presentano due abiti nettamente distinti. Pur essendo tutti più o meno allungati secondo l'asse [z] dobbiamo distinguere quelli nettamente prismatici dagli altri, meno numerosi, schiacciati parallelamente al piano di simmetria. I cristalli di questo tipo, lamellari, misurano sul pinacoide (010) mm. 2,5 × 7 e

([5]) Non ho potuto per la scarsità dei prodotti portare una conferma alla regola di Bruni (Memorie Lincei, 1912) secondo la quale azossicomposti e nitroni similmente costituiti sono isomorfi. Certo è che i cristalli dell'etere N-p-tolilico della benzaldossima molto assomigliano a quelli del β-benzolazossitoluolo. Riguardo ai punti di fusione fra i 4 composti seguenti si ha un'interessante relazione:

$C_6H_5.N(=O)=N.C_6H_4.CH_3$ (p. f. 65°) — $C_6H_5.N=N(=O).C_6H_4.CH_3$ (p. f. 46°)

$C_6H_5.CH=N(=O).C_6H_4.CH_3$ (p.f. 125°) (circa 2 × 65) — $C_6H_5.N(=O)=CH.C_6H_4.CH_3$ (p.f. 90°) (circa 2 × 46)

presentano di solito una struttura clepsidrica assai distinta. Questa struttura sembra dovuta alla presenza di minute cavità piene di aria. Riguardo all'aspetto fisico delle facce si è osservato che mentre le facce di (010) sono piane e lisce, quelle di (001) risultano vuote verso la porzione centrale, intorno alla quale si osserva un netto orlo molto lucente che dà buone imagini della mira.

I cristalli ad abito prismatico, di gran lunga più numerosi, possono raggiungere, fra quelli misurati, anche mm. 14 secondo l'asse verticale, ma ne sono stati ottenuti, per cristallizzazione in tubi d'assaggio, taluni lunghi qualche centimetro, con abito marcatamente aciculare. Il diametro trasverso, sempre di quelli misurabili, si aggira intorno a mm. 1-1,5. I cristalli dell'isomero β sono perfettamente trasparenti e di un bel colore giallo-citrino. Osserviamo che nella maggior parte dei cristalli prismatici vi ha uno sviluppo assai disuguale nelle facce dei prismi verticali per modo che i cristalli assumono un aspetto apparentemente triclino. Le facce terminali sono sempre meglio formate e danno quindi buone imagini.

Nitroderivato del-β-metilazossibenzolo (p. f. 163°).

Si prepara aggiungendo a piccole porzioni il β-metilazossibenzolo (p. f. 65°) polverizzato in acido nitrico (d. 1,45) mantenuto freddo. Il composto di viene dapprima oleoso a contatto dell'acido, e poi dal liquido di reazione si vanno formando lunghi aghi setacei giallo-chiari. Dopo un'ora si diluisce con acqua e si filtra il precipitato. Si cristallizza da alcool da cui a freddo si hanno aghi giallo chiari, fondenti a 160°, purificando una seconda volta dallo stesso solvente fondono a 163°; mentre dalle acque madri alcooliche concentrate si separano piccole quantità di aghetti fondenti intorno a 55° che potrebbero rappresentare un altro nitroderivato o la sostanza di partenza inalterata.

Analisi del composto p. f. 163°.

trov. $^0/_0$: N 16,50.

per $C_{13}H_{11}O_3N_3$ calc. : 16,73.

Questo nitroderivato è identico a quello che si ottiene dall'ossidazione con acido peracetico del p-nitro-p'-metilazobenzolo (p. f. 180°) prima descritto.

BROMODERIVATO DEL-β-METILAZOSSIBENZOLO (p. f. 112°).

In un tubo chiuso scaldato per un'ora a 100° si sono posti gr. 1,2 di β-metilazossibenzolo (p. f. 65°) e cc. 0,27 di bromo. La massa giallo-rossastra formatasi, si lava con acqua e bisolfito per liberarla dall'acido bromil drico e da piccole quantità di bromo. Si scioglie a caldo in poco alcoo e per raffreddamento si separano scagliette splendenti gialle che fondono a 103-100°. Ricristallizzando due volte da alcool si hanno aghetti finissimi setacei, colorati in giallo-pallido, che fondono a 112°.

trov. %: N 9,72.
per $C_{13}H_{11}ON_2Br$ calc. : 9,62.

Per riduzione con stagno ed acido cloridrico da questa sostanza si ottengono due basi che si riconoscono per p-toluidina e p-bromoanilina (benzoilderivato: della p bromoanilina: trov. %: N 4,96; per $C_{13}H_{10}ONBr$ calc. % : N 5,07.

Riducendo la soluzione eterea della sostanza con amalgama di alluminio si ottiene un liquido incoloro il quale contiene l'idrazoderivato corrispondente: questo, ossidato con ossido giallo di mercurio, dà, dopo svaporamento del solvente, scagliette aranciate che si identificano con il p-bromo-p'-metilazobenzolo sopra descritto.

Azione del bromo sull'isomero α. — Si opera come per l'isomero β. Si ottiene una massa pastosa gialla, che da poco alcool ha lasciato cristallizzare piccole quantità di un bromoderivato fondente a 112° e che si identifica con il prodotto ottenuto dall'altro isomero.

Nelle acque madri alcooliche si è accumulata una sostanza che fonde a più bassa temperatura (35-40°) e che è quasi esclusivamente α-metilazossibenzolo inalterato. Ridotto con amalgama di alluminio in soluzione eterea ha fornito p metilazobenzolo (p. f. 71°).

trov. %: N 14,12.
per $C_{13}H_{12}N_2$ calc. : 14,28.

Azione dell'acido cromico sui due isomeri. — 1. Isomero α. La soluzione di un grammo di sostanza in 30 cc. di acido acetico si tratta con acido cromico (gr. 1,1) a piccole porzioni, a freddo. Il colore del liquido passa dal rosso-scuro al verde bruno. Si scalda lievemente e si diluisce con acqua: precipitato di fiocchi giallo-chiari, in gran parte solubile con lieve colore giallo in idrato sodico. Dalla soluzione alcalina si separa con acido solforico diluito l'acido α-benzolazossicarbonico (p. f. 230-234°).

trov. %: N 11,69.
per $C_{13}H_{10}O_3N_2$ calc. : 11,57.

Insolubile in alcali è rimasta una piccola quantità di sostanza inalterata, mista all'isomero β.

2) Isomero β. Si opera nelle stesse condizioni come precedentemente. In questo caso occorre però fin dall'inizio scaldare la soluzione a 50-60° per avere il viraggio di colore al verde-scuro. Si aggiunge ancora, a poco a poco, 1 gr. di acido cromico scaldando a 60-70°. Diluendo il liquido con acqua si ha una polvere cristallina giallo-chiara, non completamente solubile in idrato sodico. La porzione insolubile (gr. 0,38 da gr. 1 di metilazossiderivato) fonde a 65° ed è sostanza di partenza inalterata. La porzione solubile in idrato separa con acido solforico diluito una piccola quantità di acido β-benzolazossicarbonico che ricristallizzato da poco alcool fonde a 241° (p. f. misto id.).

Azione dell'acido solforico concentrato sull'isomero α. — In gr. 15 di acido solforico concentrato si sono sciolti in piccole porzioni gr. 1,6 di α-benzolazossitoluolo (p. f. 46°). La sostanza si scioglie subito con colore giallo marrone che diviene gradatamente rosso-scuro. Dopo 5 ore si versa in ghiaccio e si hanno dei granuli pastosi neri in seno al liquido acido rosso-bruno. Il precipitato si scioglie in idrato sodico con colore giallo-bruno; si agita la soluzione con un poco di nero animale e quindi si filtra: acidificando con acido acetico si ha una polvere sottilissima giallo-bruna. Si estrae questa a caldo con benzolo che lascia indisciolta una porzione bruno-nerastra; la parte solubile, dopo svaporamento del solvente, è costituita da aghetti giallo-marroni imbevuti di una resina nerastra che non si toglie bene nè con benzolo nè con alcool; giova invece impiegare ligroina calda che si colora in giallo-arancio e per concentrazione separa aghetti dello stesso colore fondenti a 144° in un liquido rosso. Con ulteriore cristallizzazione fonde a 150°. Non è ancora chiarita la sua costituzione: è un ossiazotoluolo, non si tratta però del p-metil p'-ossiazobenzolo che pure fonde alla stessa temperatura, e il cui p. f. misto con la nostra sostanza si abbassa a 130-140°; non siamo neppure certi che sia il p metil-o' ossiazobenzolo, perchè l'α-metilazossibenzolo, esposto alla luce, si è trasformato in una sostanza fenolica solubile in alcali, in scagliette giallo dorate, fondente a 112-114°, che, se si tiene presente il comportamento dell'azossibenzolo, dovrebbe essere un o-ossiazoderivato.

Analisi del composto fondente a 150°.

		C	H	N
	trov. %:	73,13	5,85	13,05.
$C_{13}H_{12}ON_2$	calc. :	73,55	5,70	13,20.

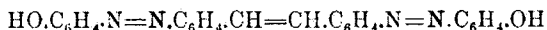
La polvere nerastra, insolubile in benzolo, si scioglie facilmente in idrato sodico con colore giallo-bruno: con acido acetico diluito si separa un precipitato bruno finamente suddiviso che non fonde ancora a

250°. Si purifica lavandolo a lungo con alcool caldo e si ha così una polvere finissima nera. Essa brucia con grande difficoltà. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

trov. %: N 11,74.

per $C_{13}H_{12}ON_2$ calc. : 13,20.

Noi crediamo che possa trattarsi di un derivato dello stilbene, naturalmente non puro, per es. di questa struttura:

$$HO.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.CH{=}CH.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.OH$$

Ricordiamo a tale proposito che l'acido solforico concentrato produce dal bisazossibenzolo (p. f. 155°), insieme ad altri prodotti, un composto, probabilmente di questa costituzione (6):

$$HO.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.OH$$

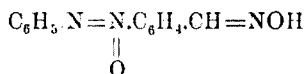
che si presenta come una polvere nera insolubile nei vari solventi.

Azione dell'acido solforico concentrato sull'isomero β. — Si hanno gli stessi prodotti fenolici ottenuti dall'isomero α.

Azione del nitrito di etile sul p-nitrotoluolo e sul β-metilazossibenzolo. — Facendo agire nitrico etile (1 mol.) sopra una soluzione di alcolato potassico (1 atomo K) e p-nitrotoluolo (1 mol.) in alcool ed etere anidri si forma, come è noto, dopo qualche ora il sale potassico dell'ossima della p-nitrobenzaldeide sotto forma di un precipitato bruno. Raccogliendo sul filtro nonostante che si fosse lavato abbondantemente con etere il precipitato per asportare completamente la parte in esso solubile, abbiamo osservato che questo non si scioglie completamente in acqua, ma rimane una porzione insolubile che è costituita da p-nitrotoluolo: esso era certamente presente nel precipitato originario sotto forma di prodotto di addizione.

2) In modo analogo dal β metilazossibenzolo (p. f. 65) si ricava una polvere marrone in quantità minima, la quale, lavata accuratamente con etere anidro, in acqua si sciolse solo parzialmente; la parte insolubile era costituita da β metilazossibenzolo quasi puro; nella soluzione colorata in giallo bruno, data la piccolissima quantità di sostanza, non abbiamo potuto ricercare l'ossima seguente:

(6) *Angeli*, Rend. Accad. Lincei, **22**, 358 (1913).

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.CH{=}NOH$$
$$\quad \| $$
$$\quad O$$

che avrebbe dovuto formarsi. Ci siamo limitati a rivelare con l'acido nitroidrossilamminico e con un sale di ferro la presenza di un'aldeide che si è formata trattando l'ossima con acido nitroso.

Firenze. — Laboratorio di Chimica organica della R. Università.

FERNANDES L. e PALAZZO F. — Ricerche sui solfosali. - III. Complessi polifenolici.

I complessi [1] dell'acido molibdico con la pirocatechina, il pirogallolo, l'acido gallico ecc., furono dettagliatamente studiati da uno di noi e, mediante queste ricerche, si è considerato la possibilità di fare derivare tutti i composti di questo tipo da due formule generali:

$$\text{I)}\quad \left[MoO_3\begin{matrix}\cdot Ph\\ \cdot H_2O\end{matrix}\right]\begin{matrix}R'\\ H\end{matrix} \qquad\qquad \text{II)}\quad \left[MoO_2\begin{matrix}\cdot Ph\\ \cdot Ph\end{matrix}\right]\begin{matrix}R'\\ H\end{matrix}$$

nelle quali il simbolo Ph rappresenta un qualsiasi composto organico della serie aromatica avente almeno due ossidrili in posizione orto.

Si era detto come si poteva quindi ritenere che i due ossidrili vicini possedessero una valenza di coordinazione che entrasse in giuoco nella formazione del complesso.

I composti aventi invece un ossidrile vicino ad un carbossile, come nel caso dell'acido salicilico, possono dar luogo a complessi, ma estremamente meno stabili, in quanto che la forza di coordinazione è in questo caso molto più debole che nei precedenti.

Noi abbiamo iniziato la presente ricerca tentando di preparare composti sia dell'acido salicilico che dei polifenoli con il solfomolibdato ammonico.

[1] *L. Fernandes*, questa Gazzetta, 53, 514 (1923); 55, 422 (1925); 56 416, 682 (1926).

Alla soluzione del solfomolibdato venne aggiunta, prima in quantità stechiometriche poi in eccesso, della pirocatechina o del pirogallolo: in tutti e due i casi ci è stato impossibile ottenere dei composti, ed abbiamo ragioni sufficienti per ritenere che sia assolutamente *impossibile la loro formazione.* In seguito abbiamo tentato la preparazione dei composti ossisolforati, sostituendo cioè al solfomolibdato normale il disolfomolibdato: $(NH_4)_2MoS_2O_2$ e questa volta con risultato positivo.

Mentre che, per aggiunta del polifenolo al solfomolibdato normale, non si osservava nessuna variazione di colore, per aggiunta di pirocatechina o pirogallolo al solfossimolibdato si nota un forte aumento di colorazione, e ciò è indice della formazione del complesso.

La separazione di questo è però tutt'altro che facile, perchè, specialmente nel caso del pirogallolo, si ottengono quasi sempre prodotti così solubili che per evaporazione delle soluzioni danno degli sciroppi incristallizzabili.

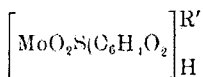
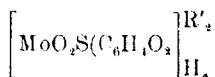
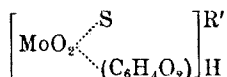
Bisogna notare come, anche partendo da un solfossimolibdato con due atomi di solfo, si ottengono sempre dei composti che nel caso della pirocatechina ne contengono un solo atomo, e nel caso del pirogallolo 1,5. Inoltre è assolutamente impossibile, per quanto grande sia la quantità del fenolo messo a reagire, ottenere composti con più di una molecola di questo.

Con l'acido salicilico poi, non si ottiene nessun tipo di composti.

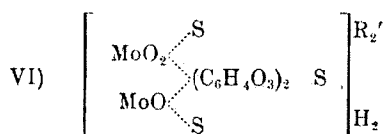
Nel caso della pirocatechina si hanno complessi del tipo (III) e nel caso del pirogallolo (IV).

Da questi dati risulta che non si possono avere composti con più di una molecola di fenolo e, nel caso della pirocatechina, con più di un atomo di solfo. Vuol dire dunque in certo modo che quest'ultimo è unito all'acido molibdico oltre che con le valenze primarie, con un legame che è paragonabile a quello che tiene unite le molecole di fenolo, e si può quindi sostituirlo con una molecola di questo ed ottenere un composto ossigenato del tipo 2.

In altre parole, l'atomo di solfo si può ritenere che sia legato all'MoO_2 con una valenza di coordinazione, il complesso si potrà quindi scrivere così (V):

$$\left[MoO_2S(C_6H_4O_2\right]^{R'}_{H} \qquad \left[MoO_2S(C_6H_4O_3\right]^{R'_2}_{H_2} \qquad \left[MoO_2 \begin{smallmatrix} \cdot\cdot S \\ \cdot\cdot (C_6H_4O_2) \end{smallmatrix}\right]^{R'}_{H}$$

III) IV) V)

Nel caso del pirogallolo un terzo atomo di solfo può essere unito dalla valenza secondaria proveniente dai due ossidrili del pirogallolo che non hanno reagito con l'acido molibdico (VI):

$$\text{VI)}\quad \left[\begin{array}{l} \quad\quad\quad\; S \\ MoO_2 \langle \\ \quad\quad\quad\; \rangle (C_6H_4O_3)_2 \;\; S \;, \\ MoO \langle \\ \quad\quad\quad\; S \end{array}\right]\begin{array}{l} R_2' \\ \\ \\ \\ H_2 \end{array}$$

In modo analogo ai polifenoli si comportano gli acidi polifenolici.

Le osservazioni riguardanti la costituzione di questi composti e la spiegazione che ne risulta della impossibilità di poter ottenere composti più ricchi di solfo o di fenolo, possono trovare una conferma assai soddisfacente nello studio di una grandezza che si può ritenere in relazione assai stretta con l'affinità di coordinazione e col numero di valenze secondarie che entrano in giuoco nella formazione del complesso e cioè il colore.

A tale scopo noi abbiamo eseguito una ricerca sistematica degli spettri di assorbimento sia dei composti ossigenati che di quelli contenenti solfo; abbiamo fotografato i varii spettri per tutte le concentrazioni, da quelle che presentano un massimo di assorbimento, a quelle in cui si verifica la sparizione delle bande, e con questi valori abbiamo, secondo il metodo di Henry, costruito i diagrammi quantitativi di assorbimento, ponendo sulle ascisse di due assi coordinati, le lunghezze d'onda e sulle ordinate le diluizioni espresse in litri nei quali è disciolta la grammimolecola, osservando la soluzione attraverso lo spessore di *un centimetro.*

Se si osservano i varii diagrammi della figura 1, si può arrivare a rilevare dei fatti che possono portare a delle considerazioni di indole generale. Consideriamo i diagrammi 1 e 2 i quali riportano i due composti molibdosalicilici contenenti rispettivamente una e due molecole di acido salicilico per una di molibdato. Come si vede l'assorbimento nel secondo caso è un poco maggiore, ma per tutti e due si ha un assorbimento che è inferiore a quello riportato nel diagramma 3 e che spetta al composto $(NH_4)_2MoSO_3$. Si può quindi pensare che, siccome l'atomo di solfo è unito con un legame più forte di quello che non tenga unito l'acido salicilico, è impossibile che questo si combini con il molibdato quando a queste sia già legato anche un solo atomo di solfo.

L'aggiunta di acido salicilico non produce infatti nessun aumento di colorazione poichè il monosolfomolibdato ha una colorazione che è già di gran lunga superiore a quella del disalicilmolibdato.

Fig. 1.

Se si osservano ora i composti della pirocatechina si vede anche in questo caso che quello che ne contiene due molecole (diagramma 5) è più intensamente colorato di quello con una (diagramma 4) e tutte e due producono un assorbimento enormemente superiore a quello dei complessi salicilici e superiore anche a quello del monosolfomolibdato; la formazione del composto solforato in questo caso è dunque possibile perchè per aggiunta di pirocatechina a questo si deve ottenere un aumento di colorazione. Però, siccome il composto con un atomo di solfo ed uno di pirocatechina è ugualmente colorato che il composto con due molecole di quest'ultima, è impossibile la formazione di composti più ricchi di pirocatechina perchè l'aggiunta di questa (diagramma 6) non potrebbe portare ad un aumento di colorazione essendosi raggiunta una colorazione che si può ritenere massima per la pirocatechina.

Si può quindi trarre, anche dal fatto di un uguale assorbimento, una conferma dell'analogia dei due composti (VII).

In tutti e due i casi il molibdeno esplica due valenze di coordinazione, la colorazione è quindi la stessa, l'aggiunta di nuova pirocatechina non può produrre aumento di colorazione perchè tutte le valenze secondarie sono saturate.

Così il composto $(NH_4)_2MoS_2O_2$ lo si può scrivere (VIII):

$$\left[MoO_2\begin{matrix} \cdot\cdot C_6H_4O_2 \\ \cdot\cdot C_6H_4O_2 \end{matrix}\right]\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix} \quad e \quad \left[MoO_2\begin{matrix} \cdot\cdot S \\ \cdot\cdot C_6H_4O_2 \end{matrix}\right]\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix} \qquad \left[MoO_2\begin{matrix} \cdot\cdot S \\ \cdot\cdot S \end{matrix}\right](NH_4)_2$$

VII) VIII)

Vuol dire dunque che in questo caso, come nei composti più solforati, non si può legare nemmeno una sola molecola di pirocatechina; la colorazione infatti di questo composto è paragonabile alle precedenti.

Si viene per così dire a stabilire per ogni serie di composti un limite di colorazione, per la quale tutte le valenze secondarie sono saturate.

Così, nel caso dell'acido salicilico, la colorazione massima è quella del monosolfomolibdato, l'acido salicilico quindi, che dà luogo a composti meno colorati, non ci si può combinare, perchè tale combinazione fosse possibile bisognerebbe che il monosalicilmolibdato avesse una colorazione non inferiore e il disalicilmolibdato superiore a quella dell'$(NH_4)_2MoS_3O$.

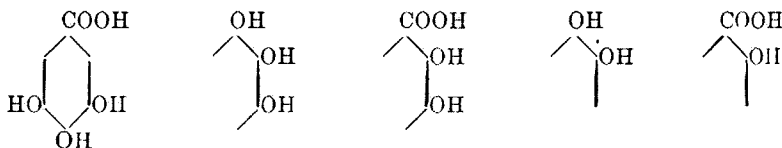
Il pirogallolo che possiede tre ossidrili vicini è legato ancor più solidamente della pirocatechina all'acido molibdico.

Anche in questo caso il composto con due molecole di pirogallolo (diagramma 8) è più colorato del composto con una sola molecola

(diagramma 7); e il complesso con lo solfo (diagramma 9) che possiede una colorazione paragonabile a quella del dipirogallolmolibdato rappresenta il composto a colorazione limite; l'aggiunta infatti di altro pirogallolo non varia l'assorbimento (diagramma 10).

Nei diagrammi 11 e 12 sono riportati gli assorbimenti dei composti con l'acido protocatechico e gallico, che sono leggermente superiori a quelli rispettivi della pirocatechina e del pirogallolo.

Mediante questa ricerca si viene anche a stabilire una scala nella tendenza a dar luogo alla formazione di questo tipo di complessi interni, tendenza che come abbiamo visto è proporzionale al numero ed alla posizione degli ossidrili nella molecola aromatica, e che diminuisce nel seguente ordine:

```
   COOH           OH             COOH           OH           COOH
   /\            /\OH            /\OH          /\OH          /\OH
  |  |             |               |             |             |
HO\  /OH           /OH             /OH
   \/             /               /
   OH
```

indipendentemente dagli altri aggruppamenti che possono eventualmente essere legati al radicale aromatico.

Vuol dire che se un ossido inorganico si combina con un termine di questa serie, per dar luogo ad un complesso interno, esso si combina anche certamente con tutti i termini precedenti della serie.

PARTE SPERIMENTALE.

Pirocatechinsolfossimolibdato di ammonio $\left[MoO_2S(C_6H_4O_2)\right]^{NH_4}_{H} \cdot 3H_2O$

Ad una soluzione acquosa di disolfomolibdato ammonico fu aggiunta in leggero eccesso della pirocatechina in soluzione alcolica e la soluzione così ottenuta, intensamente colorata in rosso, fu svaporata un poco a bagno-maria e lasciata quindi raffreddare lentamente. Dopo alcune ore si separarono dei cristalli color tabacco, molto solubili in acqua e leggermente nell'alcool. Il prodotto fu spremuto alla pompa e lavato prima con poco alcol e poi con etere.

Per l'analisi, il molibdeno venne dosato per calcinazione del sale a debole calore, lo solfo col metodo indicato nella nostra precedente

nota ([2]), l'ammoniaca per distillazione su acido solforico titolato, l'acqua per evaporazione nel vuoto su anidride fosforica e la sostanza organica per differenza.

trov. %: Mo 27,7 ; NH_4 5,8 ; S 9,5 ; H_2O 16.
per $MoO_4SC_6H_9N.3H_2O$ calc. : 27,9 ; 5,3 ; 9,3 ; 15,7.

Pirocatechinsolfossimolibdato di piridina $\left[MoO_2S(C_6H_4O_2)\right]^{Py}_{H} . 3H_2O$

La pirocatechina in leggero eccesso venne sciolta nella piridina e la soluzione così ottenuta venne addizionata della soluzione acquosa del disolfomolibdato di ammonio. Il liquido così ottenuto venne filtrato e messo a svaporare nel vuoto su acido solforico concentrato. Dopo alcuni giorni si separò un residuo costituito da sottili cristalli sericei aghiformi di composizione simile a quella del sale di ammonio. Per la piridina venne dosato l'azoto col metodo gasvolumetrico.

trov. %: Mo 23,2 ; N 4,0 ; S 8,7 ; H_2O 13.
per $MoO_4SC_{11}H_{10}N$ $3H_2O$ calc. : 23,7 ; 3,5 ; 7,9 ; 13,3.

Pirogallolsolfossimolibdato di piridina $\left[Mo_2O_3S_3(C_6H_4O_3)_2\right]^{Py_2}_{H_2} . 3H_2O$

Un tentativo di preparare il sale di ammonio dell'acido pirogallolsolfossimolibdico portò a risultati negativi data la estrema solubilità del sale. Per raffreddamento della soluzione di pirogallolo nel dissolfomolibdato di ammonio, si separò del solfomolibdato normale: $(NH_4)_2MoS_4$.

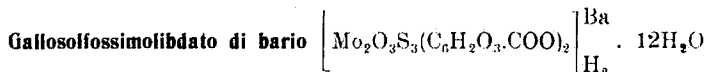
Questa separazione era evidente prova che si era formato il complesso contenente una quantità di solfo inferiore a quella appartenente all'$(NH_4)_2MoS_2O_2$. L'eccesso di solfo si era quindi unito con l'eccesso di quest'ultimo per dare il sale normale con 4 atomi di solfo.

Dalla soluzione però contenente il complesso non è stato possibile eseguire la separazione di questo perchè si è ottenuto uno sciroppo incristallizzabile.

([2]) Rend. Accad. Lincei, 5, 339 (1927).

Con minore difficoltà si è riusciti invece a separare il sale di piridina che venne preparato e presentava i caratteri perfettamente analoghi al composto precedentemente descritto.

trov. %: Mo 24,7; N 3,7; S 11,8; H_2O 6,5.
per $Mo_2O_9S_3C_{22}H_{20}N_2.3H_2O$ calc. : 24,3; 3,5; 12,0; 6,8.

Gallosolfossimolibdato di bario $\left[Mo_2O_3S_3(C_6H_2O_3.COO)_2\right]\begin{matrix}Ba\\H_2\end{matrix} . 12H_2O$

Con l'acido gallico, l'unico sale che ci è stato possibile ottenere è stato il sale di bario.

Alla soluzione acquosa bollente di acido gallico venne aggiunto carbonato di bario sino a che se ne scioglieva. La soluzione filtrata fu addizionata del disolfomolibdato di ammonio, si separò quasi subito un bel prodotto cristallino color rosso vivo, che venne spremuto alla pompa e lavato con alcol ed etere.

trov. %: Mo 19,2; S 9,2; Ba 13,0; H_2O 20,9.
per $Mo_2O_{13}S_3C_{14}H_6Ba.12H_2O$ calc. : 18,8; 9,3; 13,4; 21,1.

Firenze. — Laboratorio di Chimica Inorganica e Chimica fisica della R. Università.

MAZZUCCHELLI Arrigo e ROMANI Bruno. — L'influenza del perciorato-ione su la sopratensione anodica nella elettrolisi dell'acido solforico.

In un precedente lavoro di uno di noi si è constatato che la presenza di piccole quantità di acido perclorico aumenta il rendimento della produzione elettrolitica dell'acido persolforico (1). Poichè tale produzione sta in relazione diretta con la sopratensione anodica degli elettrodi di platino, soli adoperabili per questo scopo, si è fino da allora accennato alla propabilità che l'aggiunta di acido perclorico aumenti essa sopratensione, analogamente a quanto si è osservato per altri catalizzatori di questo medesimo processo. Il presente lavoro è destinato alla verifica sperimentale di tale supposizione.

(1) Questa Gazzetta, 54, 1010-1013 (1924).

Essa verifica, in principio, consiste semplicemente nel misurare l'andamento del potenziale (rispetto a una elettrodo di confronto) dell'anodo durante la elettrolisi dell'acido solforico, solo e dopo che ad esso si è aggiunto dell'acido perclorico. Da studi in proposito (dovuti principalmente a E. Müller) si sa che se si opera a corrente e temperatura costanti (come è necessario a causa delle strette, ovvie interdipendenze fra corrente, potenziale, temperatura) il potenziale va gradualmente crescendo col tempo fino a un maximum, dopo cui gradualmente decresce. Nel nostro caso, era facile mantenere costante la intensità di corrente mediante un reostato e un amperometro, ma in quanto alla temperatura si dovette provvedere tenendo immerso il recipiente elettrolitico in un cristallizzatore ripieno di ghiaccio pesto, che fondeva gradualmente senza venire rinnovato. La temperatura interna dell'elettrolito variava per tal modo da 2-3° iniziali a circa 8° verso la fine; ma convenne accettare questa variazione (che manifestandosi in maniera all'incirca uguale in tutte le elettrolisi permetteva di ottenere in ogni caso dei risultati paragonabili) poichè i tentativi di mantenere costantemente più bassa la temperatura con nuova aggiunta di ghiaccio determinavano, ogni volta, per la interdipendenza suddetta, brusche, se anche piccole, ascese del potenziale.

Come recipiente elettrolitico si usava una larga provetta, ove si immettevano 30 cc. di acido solforico al 50 % in peso. Come elettrodi si usavano due fili di platino (arroventati ogni volta) avvolti a spirale piatta, di cui l'anodo occupava il fondo, e il catodo la parte superiore del liquido. Sotto l'anodo sboccava la estremità affilata di un sifone in vetro che stabiliva la connessione con un elettrodo al solfato mercuroso in acido solforico 2N. Questa disposizione non escludeva che si misurasse così, oltre alla differenza di potenziale fra i due elettrodi, una piccola parte della caduta di potenziale della corrente elettrolizzante, ma poichè questo contributo rimaneva in ogni caso costante per ogni elettrolisi, durante cui si aveva cura di non spostare alcuna parte del dispositivo, ciò non aveva influenza sull'andamento del potenziale col tempo, che solo, (e non il valore assoluto) interessava stabilire.

La differenza di potenziale in questione era misurata con un potenziometro Leeds e Northrup piccolo modello, regolato mediante un cassetta di resistenza a decadi Allocchio e Bacchini, e alimentato da piccoli accumulatori *Nife*. Poichè il suo valore (dell'ordine di 2,7 Volta) oltrepassava la portata del potenziometro, lo si riduceva a un valore misurabile, intercalando in opposizione una pila $Zn/ZnSO_4$ quasi saturo Hg_2SO_4/Hg, della f. e. m. di 1,435 Volta. Le tabelle seguenti danno direttamente la differenza di potenziale così misurata. La corrente elet-

trolitica si manteneva costante a 0,9 Amp., ciò che, in base alle dimensioni dei fili, dava una densità anodica di 0,48 Amp./ cm^2 e catodica di 0,56, e una concentrazione di corrente di 3,0 Amp./ decilitro, ossia condizioni un po' meno forzate di quelle del precedente lavoro di uno di noi, dove in media la densità anodica era 1,7 e la concentrazione 4,9.

Si fecero anzitutto misure durante la elettrolisi del solo acido solforico, e i risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella 1 e, nelle curve A, B, C, della fig. 1. E notiamo che in ognuna di queste curve il potenziale al tempo 0 (che era due minuti dopo l'inizio della elettrolisi) è preso sempre come zero arbitrario, sebbene in realtà il suo valore, per le ragioni sopraccennate, variasse un po' da caso a caso, come risulta dalla tabella.

TABELLA I.

Minuti	Volta A	Volta B	Volta C	Volta D
0	1,251	1,285	1,250	1,187
5	1,275	1,304	1,278	1,203
10	1,276	1,304	1,280	1,207
15	1.276	1,305	1,280	1,211
20	1,277	1,306	1,281	1,214
25	1,279	1,308	1,282	1,216
30	1,280	1,310	1,283	1,218
35	1,281	1,311	1,285	1,218
40	1.282	1,312	1.285	1,219
45	1,284	1,314	1,286	1,220
50	1,285	1,314	1,287	1,220
55	1,285	1,314	1,290	1,221
60	1,286	1,314	1,291	1,221
65	1,285	1,314	1,292	1,222
70	1,287	1,313	1,293	1,222
75	1,287	1 312	1,293	1,222
80	1,287	1,312	1,294	1,222
85	1,287	1,310	1,294	1,222
90	1,287	1,308	1,293	1,222
95	1,287	1.307	1.293	1,220
100	1,286	1,307	1,291	1,218

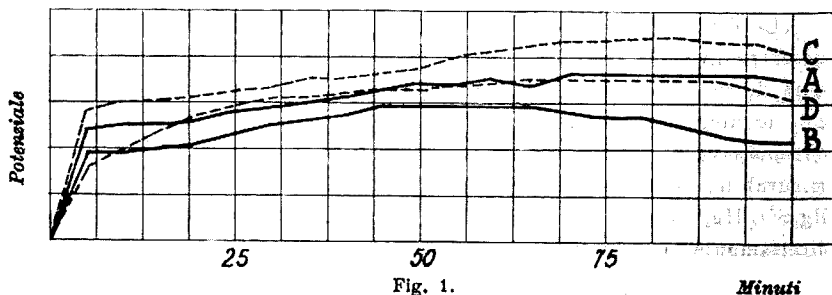



Fig. 1.

Come si vede, anche col nostro dispositivo si ritrova qualitativamente l'andamento (lenta ascesa, maximum, discesa) già osservato da E. Müller. In presenza di acido perclorico si ebbero i risultati riportati nella tabella II e nelle curve E, F, fig. 2. Nel tempo segnato (!) si aggiungeva ai 30 cc. di acido solforico 1 cc. di ac. perclorico al 50,9 % in peso, ciò che corrisponde al 1,7 % del liquido totale, come nella esperienza D del lavoro precedente di uno di noi.

TABELLA II.

Minuti	Volta E	Volta F	Minuti	Volta E	Volta F
0	1,116	1,196	50	1,173	1,268
5	1,140	1,226	55	1,171	1,259
10	1,144	1.229	60	1,169	1,257
15	1,147	1,230	65	1,168	1,257
20	1,151	1,235	70	1,166	1,256
25	1,153	1,239	75	1,164	1,256
30	1,156	1,241	80	1,164	1,256
35	1,158	1,243	85	1,163	1.256
40	1,160	1,246	90	1,162	1,255
43 !	—	—	95	1,160	1,254
45	1,179	1,267	100	1,160	1,253

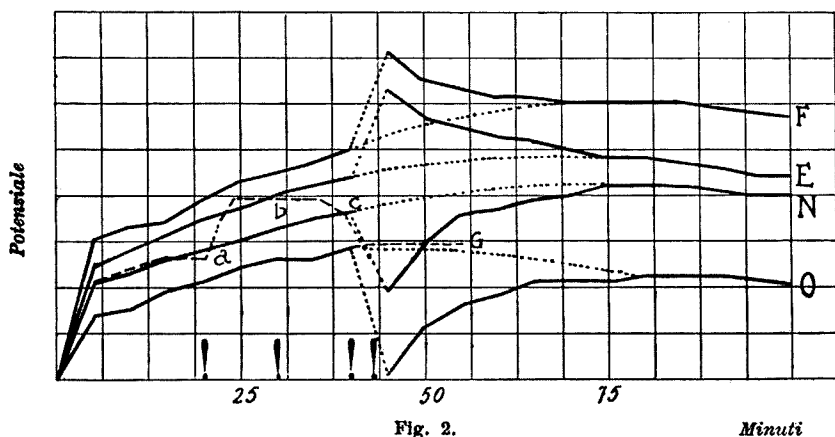



Fig. 2.

Ne risulta che l'aggiunta dell'acido perclorico ha esercitato sul potenziale l'innalzamento previsto; esso è relativamente piccolo, di fronte al miglioramento, non trascurabile, del rendimento constatato in detto lavoro. Ma ciò che è più notevole è il fatto che esso dura poco,

come apparisce dal tratto punteggiato delle curve E, F, che segna quale avrebbe dovuto essere, per analogia, l'andamento senza l'aggiunta di acido perclorico, mentre, di regola, l'innalzamento osservato da altri sperimentatori per opera dei catalizzatori si mantiene a lungo. Vedasi, ad esempio, la figura a p. 819 della Elektrochemie del Foerster, IV ed.

Questo ci ha indotto ad estendere le nostre misure ad altri catalizzatori già studiati, per vedere se la singolarità qui osservata era una caratteristica dell'anione perclorato, o dipendeva da altre circostanze. Si fecero così misure su l'effetto del cloruro-ione, come soluzione $^n/_{10}$ di cloruro sodico, di cui si aggiunse ai soliti 30 cc. di acido una goccia (cioè circa 0,05 cc.) poi tre, poi sei goccie nei tempi segnati (!) nella seguente tabella III e rispettivamente *a*, *b*, *c* nella curva G (fig. 2).

TABELLA III.

Minuti	Volta G	Minuti	Volta	Minuti	Volta
0	1,129	26	1,168	40	1,165
5	1,150	28	1,168	41 !	—
10	1,153	30	1,168	42	1,158
15	1,155	31 !	—	44	1,158
20	1,155	32	1,168	46	1,158
21 !	—	34	1,168	48	1,158
22	1,163	36	1,168	50	1,158
24	1,168	38	1,165		

Si vede che alla prima aggiunta corrisponde un aumento del potenziale, alla seconda quasi nulla, alla terza un calo. E ciò corrisponde bene a quanto si sa sulla azione del cloruro-ione, di cui una piccola quantità aumenta, e più grandi finiscono col diminuire la resa in persolforico. Ma è notevole che anche qui gli effetti, buoni o cattivi, si cancellano rapidamente dall'andamento ulteriore della curva.

Altre misure furon fatte col fluoruro-ione, la cui attività catalitica si manifesta specialmente nella formazione dei persolfati. Se ne misurò quindi la influenza sul potenziale anodico nella elettrolisi del bisolfato potassico, già stato oggetto di misure per opera di Foerster e Müller (¹), con le cui misure è possibile perciò un confronto diretto. I nostri risultati, ottenuti elelettrolizzando i soliti 30 cc. di una soluzione 3-molecolare, come quella dei due precedenti sperimentatori, sono riportati

(¹) Z. Elektroch., 8, 515 (1902).

nella tabella IV e nella curva H, fig. 3, ove al punto segnato (!) avvenne l'aggiunta di 1 cc. di KFl al 25 %. Si ha anche qui una ascesa del potenziale, che dopo breve tempo ricade, ma poichè in questo caso le misure eran difficili e i potenziali oscillanti a causa di incrostazioni di persolfato potassico che si riformavano continuamente sull'anodo, si fecero per controllo altre due elettrolisi con bisolfato sodico, ugualmente 3-molecolare, il cui persolfato, molto solubile, non dà origine a un simile inconveniente. (Tabella IV e curve L, M, fig. 3).

TABELLA IV.

Minuti	Volta H	Volta L	Volta M	Minuti	Volta H	Volta L	Volta M
0	1,142	1,139	1,126	50	1,190	1,225	1,198
5	1,184	1.190	1,172	52,30"	1,193	1,209	1,191
10	1.194	1,197	1,176	55	1,196	1,205	1,189
15	1,197	1,203	1,178	60	1,171	1,203	1,190
20	1,174	1,212	1.178	65	1,171	1,181	1,191
25	1,165	1.215	1,180	70	1,168	1,181	1,191
30	1,158	1,219	1,179	75	1,168	1,180	1,191
35	1.153	1,218	1,179	80	1,166	1,180	1,191
40	1.153	1.218	1,178	85	—	1,179	1,191
43 !	—	—	—	90	—	1,179	1,189
45	1.158	1,250	1,244	95	—	—	1,188
47.30"	1,190	1,250	1,231	100	—	—	1,188

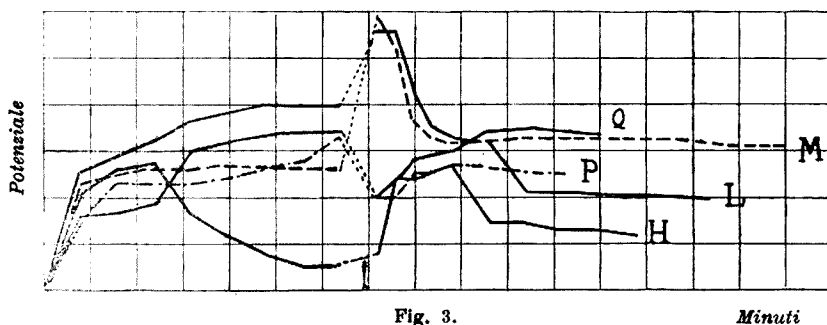



Fig. 3.

Nel caso dei persolfati perciò, nonostante piccole divergenze secondarie nell'andamento delle curve, si osserva una netta, se non grande, ascesa del potenziale per aggiunta del fluoruro, a cui fa seguito una ricaduta pochi minuti dopo. Invece Foerster e Müller, come si è accennato, trovarono un aumento più notevole (0,21 a 0,27 Volta contro

0,032 a 0,066 nel caso nostro), e, quel che è più, permanente. Il minore aumento nel caso nostro si può spiegare senza difficoltà colla minor quantità di fluoruro da noi usata, poichè F. e M. aggiungevano 5 cc. di HFl al 40 % a 40 cc. di bisolfato, ossia una mole di $\bar{Fl}$ su 1,2 di $\bar{\bar{SO}}_4$, mentre nel caso nostro se ne aveva una su 50; ma la rapida ridiscesa non si vede che spiegazione possa trovare, altro che in qualcuna delle diversità nel dispositivo usato: assenza, nel caso nostro, del vaso poroso, o piuttosto diversa attività del platino commerciale usato, per la quale, come vedremo, si possono addurre infatti prove sperimentali. Comunque, ne risulta che tutti gli anioni catalizzatori si comportano ugualmente nel caso nostro, e quindi la rapida discesa del potenziale non è una caratteristica del perclorato.

Dopo ciò, si volle osservare anche l'influenza del fluoruro-ione sulle soluzioni di acido solforico, operando col solito dispositivo e col solito acido al 50 %, cui si aggiungeva 1 cc. di KFl al 25 % nel punto segnato (!). (Tabella V e curve N, O, fig. 2).

TABELLA V.

Minuti	Volta N	Volta O	Minuti	Volta N	Volta O
0	1,239	1,295	50	1,268	1,306
5	1,260	1,309	55	1,275	1,311
10	1,262	1,310	60	1,276	1,313
15	1,265	1,314	65	1,278	1,316
20	1,267	1,316	70	1,279	1,316
25	1,269	1,319	75	1,281	1,316
30	1,272	1,321	80	1,281	1,317
35	1,274	1,321	85	1,281	1,317
40	1,275	1,323	90	1,280	1,317
43 !	—	—	95	1,279	1,316
45	1,258	1,296	100	1,279	1,315

Come si vede, dopo l'aggiunta del fluoruro si ha una netta diminuizione del potenziale, anche se essa, come al solito, dura poco. Tale risultato, opposto a quello dei soliti catalizzatori, farebbe supporre che anche il rendimento subisca una diminuizione per aggiunta del fluoruro potassico; e ciò tanto più in quanto lo Skirrow [3], che primo studiò la influenza del fluoruro-ione su molte ossidazioni inorganiche,

[3] Z. anorg. Chem., 33, 26.

potè affermare che in sua presenza l'acido solforico diluito (ma non è detto a quale concentrazione) non dà, addirittura, acido persolforico. Si son fatte dunque alcune determinazioni analitiche, elettrolizzando per un'ora e col solito dispositivo e la solita corrente di 0,9 amp. 30 cc. di acido solforico al 50 %, cui si aggiunse fin da principio: *a*) un cc. di acqua distillata; *b*) un cc. di KFl al 25 %. Titolando poi con solfato ferroso e permanganato tutti i peracidi presenti (esprimendone la concentrazione in gr. equivalenti di ossigeno per litro) si è trovato: *a*) 0,700N, 0,665N; *b*) 0,830N, 0,799N, ciò che corrisponde alle rese medie in corrente: *a*) 63,2 %; *b*) 75,6 %. Come si vede, il rendimento è aumentato, mentre d'altra parte, per assicurarci che nel frattempo non fossero intervenute variazioni nel comportamento del potenziale anodico, dopo queste determinazioni analitiche se ne sono ripetute altre misure, che han pienamente confermato i risultati delle prime. (Tabella VI e curve P, Q, fig. 3).

TABELLA VI.

Minuti	Volta P	Volta Q	Minuti	Volta P	Volta O
0	1,080	1,090	45	1,100	1,110
5	1,095	1,106	47,30"	1,100	1,113
10	1,103	1,107	50	1,105	1,118
15	1,103	1,109	52,30"	1,105	1,119
20	1,103	1,120	55	1,107	1,120
25	1,104	1,122	60	1,107	1,124
30	1,106	1,123	65	1,105	1,125
35	1,108	1,124	70	1,105	1,124
40	1,113	1,124	75	—	1,123
43!	—	—			

Risulta così che con le nostre aggiunte di KFl all'acido solforico si ha un aumento di resa (nell'intervallo di tempo considerato) del 12,4 %, nonostante che il potenziale cali per un ammontare di circa 0,013 Volta. Una parte dell'aumento potrà esser dovuto all'ione potassico, che ha notoriamente una influenza favorevole; ma da quanto troviamo per l'ammonio, che ha una azione simile [1], ci si potrebbe attendere un aumento del 4 % o del 5 % al massimo per la quantità aggiuntane, per cui il resto deve dipendere dalla presenza del fluoruro-ione.

[1] Cfr. *Foerster*, Elektrochemie, IV Aufl., 838.

In realtà, dopo le prime negazioni di Skirrow, la sua azione favorevole sul rendimento è stata accertata anche col solo acido solforico, per opera di E. Müller e dei suoi allievi. Abbiamo però voluto accertare la sua influenza sul potenziale, in assenza del potassio-ione, e recentemente si sono eseguite misure (riportate nella tabella VII e nelle curve R, S, fig. 4) dove, col solito dispositivo, si aggiungeva prima 0,2, poi 0,4 cc. di acido fluoridrico Kahlbaum al 40 $^0/_0$ nei tempi segnati con (!).

Tabella VII.

Minuti	Volta R	Volta S	Minuti	Volta R	Volta S
0	1,077	1,082	60	1,126	1,121
5	1,093	1,092	65	1,132	1,126
10	1,094	1,092	70	1,136	1,133
15	1,094	1,093	75	1,139	1,142
20	1,095	1,094	77,30" !	—	—
25	1.095	1,095	78	1,105	1,139
30	1,096	1,099	80	1,083	1,132
35	1,097	1,102	82,30"	1,078	1,113
40	1,097	1.103	85	1,079	1,104
43 !	—	—	87,30"	1 080	1,101
45	1,102	1,096	90	1,083	1,100
47,30"	1,109	1,105	95	1,086	1,105
50	1,113	1,107	100	1,090	1,110
55	1,119	1,113			

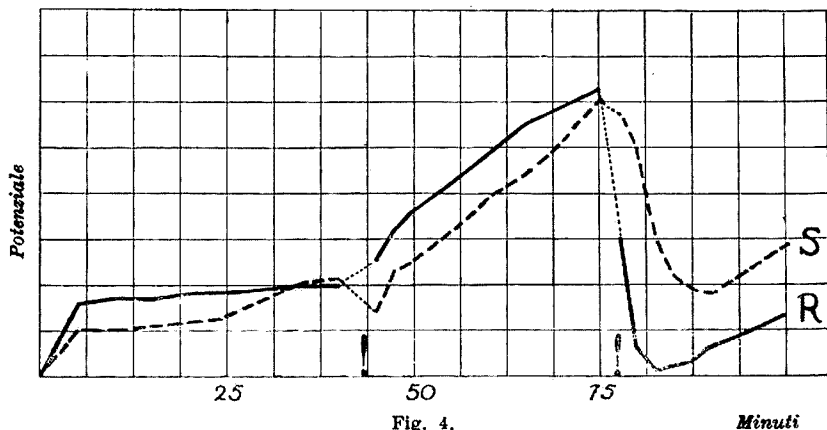



Fig. 4.

I risultati sono alquanto diversi da quanto ci si attendeva, ma per questo tanto più istruttivi. Infatti nella prima elettrolisi (R) il potenziale

anodico, invece di salire come al solito, rimane quasi perfettamente costante fino alla prima aggiunta di acido fluoridrico, dopo cui, invece di calare come nelle elettrolisi N a Q, manifesta un aumento gradualmente crescente; dopo la seconda aggiunta invece si manifesta, e in misura relativamente notevole (circa 0,060 Volta) il calo già osservato nelle elettrolisi suddette. Nella seconda elettrolisi poi (S), il potenziale manifesta la ascesa normale già col solo acido solforico, e ricala (possiamo dire anche qui, normalmente) per ambedue le aggiunte di acido fluoridrico, al cui anione perciò sembra competere realmente la proprietà di abbassare il potenziale anodico in soluzione solforica, pur con aumento della resa, confermandosi così i risultati intravisti con l'uso del fluoruro di potassio. Nè deve parere troppo strana questa variabilità nell'azione del fluoruro sul potenziale, a seconda che si tratta di bisolfati o di acido solforico, poichè una analoga variabilità era già nota per quanto concerne l'aumento catalitico del rendimento in persolfato, che, secondo E. Müller ([5]), è nullo elettrolizzando un solfato neutro.

Resta però da dire qualcosa sul comportamento singolare, sopra rilevato, dell'anodo di platino nelle due ultime elettrolisi. Poichè esso non era stato più adoperato da oltre quattro mesi, sembra che col lungo riposo la sua superficie sia venuta a trovarsi in uno stato speciale (cui sarebbe dovuto il comportamento anormale nella prima parte della elettrolisi R), che si è distrutto dopo la prima aggiunta di acido fluoridrico, tornando a manifestarsi il comportamento già osservato in tutte le elettrolisi precedenti, compiute a brevi intervalli di tempo fra loro. E a tale proposito può pensarsi solo a quella pellicola superficiale di ossigeno assorbito o di ossido (la cui esistenza alla superficie del platino è ormai ammessa da tutti) che si sarebbe alterata in qualche modo nelle sue proprietà catalitiche durante il lungo riposo, e rigeneratasi poi per opera della polarizzazione anodica. Ma è notevole che questi due diversi stati si sian mantenuti attraverso le usuali arroventature che precedettero sia la elettrolisi R che la S.

Comunque sia, questa capricciosità del platino (che non abbiamo presente sia stata menzionata altrove) rende plausibile (se anche non si può dire che spieghi) la diversità di comportamento del nostro anodo, segnalata nelle pagine precedenti, di fronte a quelli di altri sperimentatori, mostrando quanto resta da lavorare ancora su questo campo, così oscuro, delle azioni superficiali.

Messina. — Istituto di Chimica generale della R. Università.

([5]) Z. f. Elektroch., **10**, 778 (1904).

MAZZUCCHELLI Arrigo e FATTA Alice. — Sulle variazioni nella temperatura di ebollizione dell'acido cloridrico per aggiunta di una terza sostanza.

Si sa che la soluzione a temperatura di ebollizione massima di acido cloridrico al 20,2 % fu già creduta un composto definito per la sua proprietà di distillare apparentemente inalterata, e che tale concezione fu provata erronea dai magistrali studi di Roscoe e Dittmar, i quali mostrarono che distillando sotto altre pressioni e quindi ad altre temperature la proprietà qualitativa si mantiene, ma varia la composizione del miscuglio che la mostra.

Sebbene le moderne teorie degli equilibri abbiano da tempo mostrato la generalità del fenomeno e le cause di esso, è pur tuttavia singolare che nessuno si sia curato di dimostrare sperimentalmente una analoga variazione di composizione per opera di quella azione che fa pure variare la temperatura di ebollizione, e cioè la aggiunta alla soluzione di una terza sostanza.

Tale aggiunta, anzi, potrà far variare la composizione del distillato a temperatura di ebollizione massima assai più di quel che potrebbe attendersi dalle solite variazioni « ebullioscopiche », abbastanza piccole, della temperatura. Ciò, infatti, vien fatto prevedere dalla teoria molecolare dei sistemi a più componenti, la quale insegna che una temperatura di ebollizione massima in un sistema binario è dovuta a una notevole affinità fra i due componenti, sia che questa poi si esplichi con la formazione di composti definiti (ma parzialmente dissociati) esistenti nella soluzione, sia che trovi la sua espressione in valori anormalmente elevati del parametro a_{12} del van der Waals; aggiungendo ora un terzo componente, questo, che avrà in generale una affinità disuguale per ognuno degli altri due, agisce come influenza perturbante sulle azioni vicendevoli di essi, e ne altera il risultato.

Così, nel caso concreto, il massimo nella temperatura di ebollizione dell'acido cloridrico si suole spiegare con la affinità fra acqua e HCl che determina una forte solubilità di questo, la quale, misurata sotto la pressione di una atmosfera, si mantiene grande anche oltre i 100°, dove la tensione parziale dell'acqua assume dei valori elevati, talchè si arriva a un punto in cui acqua e idracido si volatilizzano contemporaneamente nelle stesse proporzioni in cui sono contenuti nel liquido, e

si ha la ebollizione a composizione costante, con il correlativo massimo di temperatura.

Se ora al miscuglio aggiungiamo una sostanza che abbia molta affinità per l'acqua (come sarebbe, tipicamente, l'acido solforico) questo legando l'acqua diminuisce la solubilità apparente dell'acido cloridrico in essa, e ne aumenta quindi la tensione parziale a pari composizione, facendo sì che la temperatura di « ebollizione iniziale » massima si manifesta per un rapporto $HCl:H_2O$ minore che nella miscela binaria. Naturalmente, si parla qui solo di temperatura di ebollizione iniziale (come ovunque in ebullioscopia) perchè con la presenza di una terza sostanza non volatile una distillazione a temperatura costante è divenuta impossibile.

Inversamente, aggiungendo una sostanza che abbia molta affinità per l'acido cloridrico (come sarebbe, tipicamente, il cloruro ferrico, che dà con esso delle combinazioni cristallizzate) esso legherà una parte di HCl, facendolo scomparire come tale, e quindi la solubilità apparente dell'HCl ne risulterà aumentata, avendosi quindi il massimo di temperatura per un rapporto $HCl:H_2O$ maggiore che nella miscela binaria. Solo che in questo caso, poichè il composto formato è molto solubile, esso dovrà diminuire anche la massa attiva dell'acqua, ciò che avrà una influenza opposta sul rapporto $HCl:H_2O$ corrispondente al massimo, talchè si avrà un effetto complessivo meno spinto.

Come si vede, pur non avendo da attendersi nulla di essenzialmente nuovo, val la pena di verificare queste previsioni; e ciò si è fatto in questo lavoro, di carattere preliminare, e destinato a stabilire l'ordine di grandezza delle variazioni attese.

Trattandosi in esso di misurare una serie abbastanza estesa di temperature di ebollizione iniziali, è parso il più adatto a ciò il dispositivo dello Schleiermacher [1], il quale si serve di un tubo ad U, chiuso da una parte, ove si trova una piccola quantità del liquido da esaminare, e ripieno pel resto di mercurio, che nella branca libera giunge appena al disopra della curvatura dell'U: immergendo il piccolo apparecchio in un bagno che gradualmente si riscalda, quando è raggiunta la temperatura di ebollizione si forma del vapore nella branca chiusa, e il livello del mercurio si pareggia in ambedue.

Di questo apparecchio abbiamo conservato il principio, ma per la esecuzione il primo di noi ha ideato un apparecchio di uso più comodo e che soprattutto permette di lavorare, invece che con piccole quantità,

[1] Ber., **24**, 944 (1891).

con 8 a 10 cc. di liquido, come è pur necessario trattandosi di soluzioni e non di liquidi puri. Esso ci è stato preparato dalla ditta A. Carosi di Roma, ed è riportato nella fig. 1 (ove peraltro la branca esterna del tubo a U deve immaginarsi ripiegata contro il tubo cilindrico *A*, in modo da occupare il minimo spazio e non intralciare il moto dell'agitatore del bagno di riscaldamento).

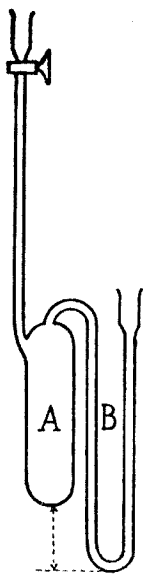



Fig. 1.

Il suo uso è ovvio: attraverso il robinetto a imbuto si riempie della soluzione il recipiente, poi si versa nel tubo a U una quantità conveniente di mercurio, e quindi, inclinando opportunamente il tubo e aspirando attraverso il robinetto (nel miglior modo, con una pompa ad acqua) si elimina l'aria e si riempie totalmente di soluzione, aggiungendone se occorre. Poi si comincia a riscaldare, e poichè il liquido dilatandosi tende a respingere il mercurio nel tubo a U, si aspira ogni tanto, in modo che il mercurio giunga sempre alla parte superiore interna del tubo a U, mentre dalla esterna deve arrivare appena sopra la curvatura, il dislivello fra le due superfici essendo, nel nostro apparecchio, di circa 85 mm. Al punto di ebollizione si ha anche qui il formarsi di una bolla di vapore col pareggiamento del mercurio nelle due branche. Se ne verifica la stabilità mantenendo per un certo tempo costante la temperatura, e si ripete due o tre volte la misura, eliminando eventualmente attraverso il robinetto qualche bolla di aria che fosse rimasta inassorbita.

Come è ovvio, questo dispositivo esclude l'uso di soluzioni che attacchino il mercurio (come sarebbero quelle di cloruro ferrico o ramico in acido cloridrico) ma è facile vedere che interponendovi un altro tubo a U, con robinetto apposito, da riempire di olio di vasellina, potrebbe servire anche per quelle.

Come bagno usammo un bicchiere di vetro Pyrex di 800 cc. ripieno di olio di vasellina, con agitatore. Un termometro, diviso in mezzi gradi, e dove era facile leggere il decimo (che si correggeva per la colonna sporgente) aveva il suo bulbo a metà altezza del recipiente cilindrico.

La precisione ottenuta con questo apparecchio è simile a quella dello Schleiermacher (l. c.), e cioè si han differenze sino $\pm 0^{\circ},2$ dal valore teorico. Così il punto di ebollizione dell'acqua fu trovato 99,3, mentre alla pressione della giornata corrispondeva 99,5, e per alcune soluzioni di cloruro sodico o potassico, i cui punti di ebollizione furon tratti dal Handbuch dell'Abegg, si ebbe questi valori:

KCl % aq.	t. eb. nostra	t. eb. sec. A.	Δ	NaCl % aq.	t. eb. nostra	t. eb. sec. A.	Δ
18,44	102,62	102,38	0,24	18,77	104,14	103.88	0,26
27,17	104,13	103,75	0,38	31,24	107,17	106,82	0,35

Come si vede, non è (nè ci si attendeva che fosse) un metodo di grande esattezza, ma tuttavia sufficiente per lo scopo nostro, che era una prima informazione sul punto di ebollizione di molte soluzioni.

Sottoponemmo a misure di questo genere le soluzioni acquose di acido cloridrico dei percenti 14,2; 15,1; 16,2; 17,5; 18,6; 19,7; 20,6; 21,8; 22,7 (preparate in una certa quantità per diluizione di una soluzione concentrata, e loro successiva titolazione acidimetrica su porzioni pesate) e le dissoluzioni in esse di cloruro ammonico, cloruro di litio, cloruro di zinco e acido solforico.

Le soluzioni furon tutte preparate aggiungendo in pesafiltri a un peso noto di soluzione cloridrica la quantità necessaria del terzo componente, e ripesando. Nel caso del cloruro ammonico, la cosa è assai semplice: l'acido solforico (un prodotto al 97 % di Merck) era anzitutto misurato in volume con una buretta, mentre pei due cloruri di litio e di zinco, data la loro estrema igroscopicità, se ne era preparato due soluzioni concentrate in acido cloridrico di cui si stabilì il titolo (acidimetricamente per HCl, dal residuo fisso per LiCl, come solfuro per il sale di zinco) e si aggiungevano queste, col necessario complemento di acqua o di acido cloridrico a titolo noto, sino a ottenere una soluzione ternaria della composizione voluta, o almeno assai vicina.

I risultati così ottenuti sono stati riportati in un sistema di coordinate (ordinata la temperatura, ascissa la percentuale di HCl riferita alla somma HCl + H_2O) e vi si son fatte passare attraverso delle curve, con la solita norma di un andamento possibilmente regolare, che si scostasse, eventualmente, dai punti sperimentali per un ammontare all'incirca uguale in più o in meno, dentro i limiti di quel $0^0,2$ che può considerarsi come l'errore sperimentale medio.

Naturalmente nel tracciato una piccola arbitrarietà è inevitabile (e maggiore anzi che nel caso delle curve usuali, senza punti singolari di massimo, di cui invece qui occorre apprezzare la posizione) ma poichè le variazioni nella posizione del massimo già dall'insieme dei punti greggi appaiono essere abbastanza notevoli in ogni caso, le conclusioni generali risultano sempre sufficientemente definite.

E riportiamo senz'altro le tabelle dei risultati con le curve corrispondenti, ripartite in 4 figure, per ognuna delle quali è stata riportata, per confronto, la curva del sistema binario HCl + H_2O. La percentuale del terzo componente è stata in ogni caso riferita al peso totale.

Acido cloridrico.

Nella seguente tabella sono riportati i nostri risultati, insieme con quelli (colonna C, A) già ottenuti da Carrière e Arnaud (²), per concentrazioni spesso praticamente uguali. Ove le concentrazioni dei detti autori non concordano con le nostre, esse sono incluse tra parentesi, e tra parentesi pure sono segnate le temperature di ebollizione che si dedurrebbero per interpolazione lineare fra le temperature contigue trovate da noi.

Nell'ultima colonna Δ, sono le differenze fra le temperature di C e A méno le nostre, e poichè crediamo che le loro misure debbano ritenersi più esatte, se ne deduce che nel nostro caso si ha un errore metodico, che fa apparire troppo basse le temperature delle soluzioni più diluite, e troppo alte quelle delle concentrate. Tuttavia nella regione più interessante (fra 18 e 23 % HCl) tali differenze sono assai piccole, e quasi costanti (intorno a — 0,2) prova che le nostre misure costituiscono un insieme omogeneo, esente da errori accidentali apprezzabili. Per questa ragione nel disegnare la curva abbiamo preso in considerazione solo le nostre misure, pensando che il piccolo errore metodico così commesso deve eliminarsi nel confronto con i risultati delle soluzioni ternarie, ottenuti con la stessa tecnica.

HCl %	t. eb.	C, A	Δ	HCl %	t. eb	C, A	Δ
14,2	106,4	107,75	+1,35	(19,4)	(109,7)	109,5	—0,2
15.09	107.2			19,75	109,8		
(15,9)	(107,8)	108,5	+0,7	20,6	109,7	109,5	—0,2
16,25	108,0			(21,1)	(109,34)	109,25	—0,1
17,51	108.7			21,83	108,8	108,6	—0,2
18,65	109,6	109,3	—0,3	22,63	108,1	107,7	—0.4

(²) Compt. rend., 179, 1266 (1925).

ACIDO CLORIDRICO + CLORURO AMMONICO 5 %.

HCl %	t. eb.	HCl %	t. eb.
14,2	107,7	18,65	109,7
15,09	108,4	19,75	109,3
16,5	109,0	20,6	109,0
17,51	109,9	21,83	108,6

Fig. 2.

Acido cloridrico + cloruro di litio 4 %.
Acido cloridrico + cloruro di zinco 7 %.

In questo caso, come si è accennato, le concentrazioni dell'HCl (riferite, al solito, alla somma HCl + H_2O) non corrispondono sempre esattamente a quelle originali, poichè le soluzioni definitive risultano dalla miscela dell'acido cloridrico originale con la soluzione cloridrica di LiCl e col necessario complemento di acido cloridrico più concentrato o di acqua, nella misura delle quali è impossibile procedere con assoluto rigore, anche se le pesate permettono poi di risalire al titolo di HCl così ottenuto. E lo stesso deve dirsi per le soluzioni di cloruro di zinco di fianco riportate.

Ac. cloridr. + cloruro di litio 4 %.

HCl %	t. eb.	HCl %	t. eb.
14,13	108,4	18,38	109,8
15,0	108,7	19,52	109,6
16,23	109,2	20,3	109,1
17,7	109,6	21,68	107,6

Ac. cloridr. + cloruro di zinco 7 %.

HCl %	t. eb.	HCl %	t. eb.
14.15	107,1	18,7	109.3
15,3	107,8	19,8	109,7
16,5	108,5	20.65	109,3
17,5	108,9	22,0	109,0

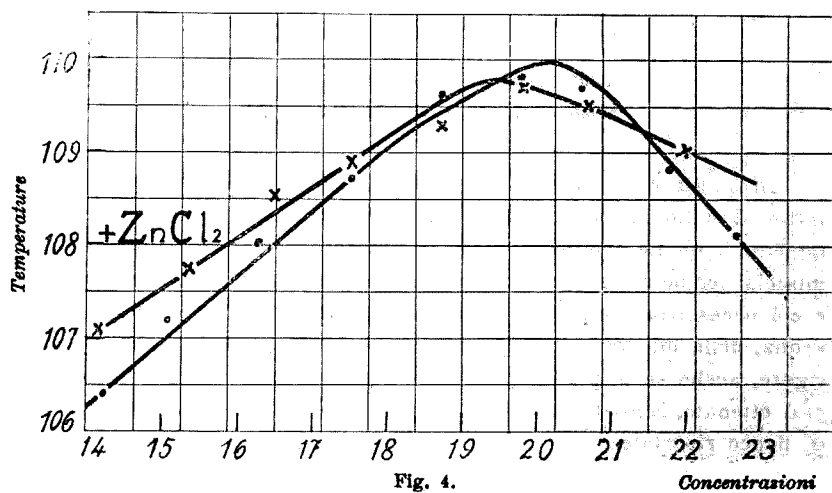
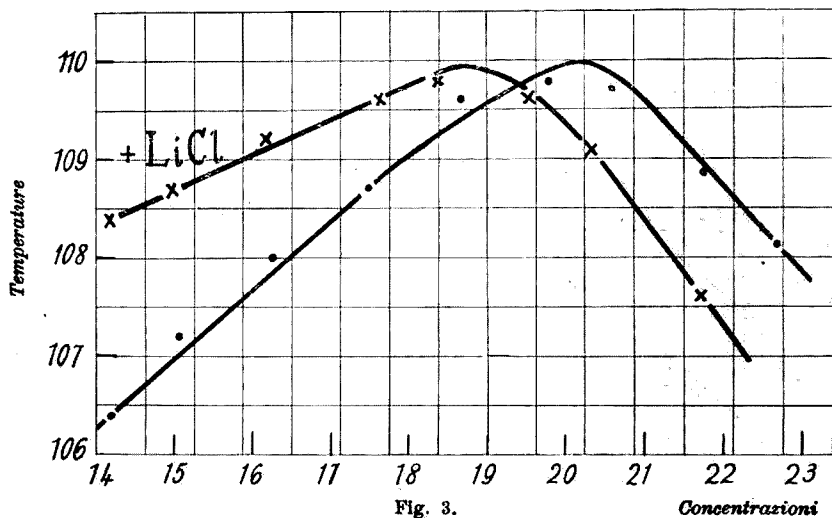
Temperature

+LiCl

Fig. 3. *Concentrazioni*

Temperature

+ZnCl2

Fig. 4. *Concentrazioni*

Acido cloridrico + acido solforico circa 10 %.

In questo caso come pure accennammo, si misurò anzitutto con una buretta il volume di acido da aggiungere alla soluzione cloridrica, e se ne determinò successivamente il peso realmente aggiunto. Il metodo consente una precisione minore che nelle soluzioni precedenti, e quindi si sono avuti valori un po' diversi dal 10 % voluto, i quali son riportati, caso per caso, nella tabella.

HCl %	H_2SO_4 %	t. eb.	HCl %	H_2SO_4 %	t. eb.
14 2	10,0	108,7	18,65	10,3	110
15,1	9,7	109.2	19,75	10,6	109,4
16,25	10,3	109,5	20,6	11,07	108,2
17,5	9,55	109,9	21,8	10,3	106,5

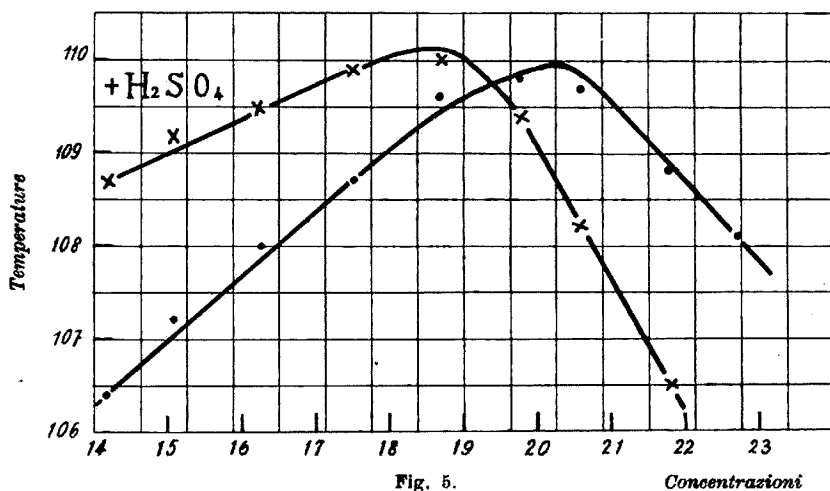



Fig. 5.

Le curve sopra riportate, dato il loro piccolo numero e il grado moderato di precisione con cui sono definite (secondo che avemmo sopra a rilevare) non si prestano che a conclusioni qualitative. Si trova cioè che (conformemente alle previsioni iniziali) la presenza di una terza sostanza nelle soluzioni binarie HCl + H_2O fa variare notevolmente la composizione delle soluzioni a temperatura di ebollizione massima, spostandola in ogni caso verso le soluzioni più diluite; invece, il valore assoluto di essa temperatura massima rimane, entro pochi de-

cimi di grado in più o in meno, quasi lo stesso. Per quanto poi riguarda l'andamento generale delle curve composizione temperatura, esso resta pressochè invariato per aggiunta di cloruro di litio o di cloruro ammonico, mentre nel caso del cloruro di zinco la temperatura di ebollizione, oltrepassato il massimo, si abbassa meno rapidamente col crescere della concentrazione in HCl di quel che non si osservi nella soluzione binaria. Ciò può porsi in relazione colla esistenza dei due complessi $ZnCl_2$, HCl e $2ZnCl_2$, HCl, preparati allo stato cristallizzato (con $2H_2O$) da Engel, i quali mostrano che, una parte dell'acido cloridrico essendo, così, legato, deve diminuirne la tensione parziale, innalzandosi per conseguenza la temperatura di ebollizione. Comportamento inverso mostra la soluzione con acido solforico, dove il punto di ebollizione col crescere della concentrazione oltre quella corrispondente alla temperatura massima di ebollizione si abbassa molto più rapidamente che nella soluzione binaria, in chiara dipendenza colla grande affinità fra acido solforico e acqua, la quale fa innalzare la tensione parziale dell'HCl e abbassa quindi il punto di ebollizione.

Queste constatazioni trovano una corrispondenza in quanto era stato trovato recentemente da Yannakis, che si è pure occupato di soluzioni ternarie acqua, acido cloridrico, un cloruro [3] determinando la tensione di vapore a 50° delle soluzioni di CuCl e di LiCl in acido cloridrico di concentrazione variabile fra 22 e 32 %, ovvero 7 e 28 % rispettivamente. Egli ha osservato infatti che nel caso del cloruro ramoso (che dà con HCl diversi complessi) la tensione di vapore varia poco (o magari diminuisce, per gli acidi più concentrati) col crescere della quantità di cloruro ramoso, mentre aumenta in misura assai notevole nel caso del cloruro di litio, che ha grande affinità per l'acqua, ma non dà composti con HCl.

Che se poi dalla considerazione generale delle curve noi passiamo a quella delle singole soluzioni binarie HCl + H_2O, se ne deduce che il loro punto di ebollizione può venire sia abbassato che innalzato a seconda della loro concentrazione e della natura della sostanza aggiunta. Fenomeni di questo genere erano già stati segnalati dal Nernst nei suoi studi sulla ebullioscopia nei solventi binari [4], ma acquistano particolare evidenza qui, dove, a causa del massimo nella temperatura di ebollizione della soluzione binaria, a seconda della sua composizione, pur mantenendo costante la quantità della terza sostanza aggiunta, si può osservare sia l'una che l'altra eventualità.

Messina. — Istituto di Chimica generale della R. Università.

(3) Bull. soc. chim., 37, 253-262 (1925). (4) Z. physik. Chem., 11, 1 (1893).

CRIPPA G. B. — Complessi metallici degli arilazofenantroli.

In modo analogo alle arilazo-β-naftilamine e agli arilazo-β-naftoli il 9fenilazo-10fenatrolo e omologhi, posti a reagire in opportune condizioni coi solfati ammoniacali di rame, nichel e cobalto formano complessi che presentano i caratteri tipici riscontrati nei corrispondenti composti ottenuti nella serie della naftalina.

La possibilità di formazione dei complessi di questo genere, nei quali cioè un atomo metallico è trattenuto con due molecole organiche dalle affinità dovute alla presenza in posizione orto del gruppo azoico e di quello amminico od ossilidrico, sembrava fosse limitata alla serie della naftalina. Infatti ogni tentatito esperito nella serie del benzolo è risultato vano, sia variando le condizioni del sistema, sia operando, oltre che sul corpo fondamentale, vale a dire sull'o-aminoazobenzolo, anche su derivati variamente sostituiti come, ad esempio, la crisoidina. Da ciò si deduce che il radicale fenilenico, in luogo di quello naftilenico, non permette la reazione, o quanto meno conferisce al complesso risultante caratteri di instabilità che ne impediscono la separazione.

I risultati positivi raggiunti, dopo diverse prove, nella serie del fenantrene mostrano che la preparazione dei complessi metallici degli ortoamino e ortossiazoderivati può essere estesa a serie diverse da quella della naftalina e portano ad ammettere quale condizione necessaria per la formazione di questi corpi che il gruppo azoico e quello aminico, od ossilidrico, abbiano a figurare come sostituenti in nuclei condensati, sempre, s'intende, in posizione orto.

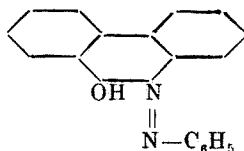
È naturale domandarci ora la ragione del diverso comportamento a questa riguardo degli ortoamino- ed ortossiarilazobenzoli in confronto ai corrispondenti termini della naftalina, mentre è noto che le due classi di azoderivati mostrano caratteri chimici eguali, specialmente in rapporto a quelle proprietà che sono direttamente dipendenti dai comuni gruppi funzionali. Se si fa l'ipotesi, per diverse analogie attendibile, che fra il metallo e l'azoto aminico o l'ossigeno ossilidrico si stabiliscano valenze parziali, una spiegazione del fatto, fra altre possibili, si può ricercare in una minore stabilità del sopradetto legame nel caso degli arilazobenzoli; ciò per motivi tipicamente riferibili alla teoria del Werner. Si deve pensare alla differenza relativa alla porzione di affinità scambiata dall'azoto dell'aminogruppo, o dall'ossigeno ossidrilico, quando si trova unito al nucleo condensato piuttosto che al

nucleo del benzolo semplicemente. La presenza dell'anello condensato, secondo il mio modo di vedere, influenzerebbe il campo di affinità dell'atomo di carbonio a cui è legato il gruppo funzionale, nel senso che gli rimarrebbe una minor quantità di affinità da scambiare con l'azoto o con l'ossigeno i quali, in conseguenza, potrebbero mettere in atto un maggior residuo di affinità libera capace di legami stabili con l'atomo metallico.

PARTE SPERIMENTALE.

(In collaborazione con G. Venturini).

9-fenilazo-10-fenantrolo

OH N
||
$N-C_6H_5$

Questo ossiazocomposto, preparato col metodo descritto da Zincke [1], cristallizzato da una miscela di cloroformio e alcool, si ebbe puro fondente a 165° secondo i dati della letteratura, e venne impiegato per la preparazione dei complessi col rame, nichel e cobalto.

Il *cupri-di-9-fenilazo-10-fenantrolo* $[C_{14}H_8(OH)-N_2-C_6H_5]_2Cu$ fu ottenuto procedendo nel seguente modo:

Gr. 5 di 9-fenilazo-10-fenantrolo si sciolgono in cc. 200 di cloroformio e alla soluzione, fredda, si aggiunge lentamente e agitando una soluzione di solfato di cupriammoniaca ottenuta sciogliendo gr. 40 di solfato di rame nella minima quantità di acqua e aggiungendo cc. 140 di ammoniaca. Si scalda poi a bagno-maria agitando frequentemente il liquido, la cui parte cloroformica va acquistando un colore sempre più cupo. Alla ebollizione si aggiungono cc. 320 di alcool e si continua l'ebollizione per circa un' ora durante la quale si notano in seno al liquido pagliette lucenti del complesso in via di formazione. Si filtra rapidamente a caldo e si lava il prodotto della reazione successivamente con ammoniaca, acqua, alcool, etere e cloroformio.

Il cupri-di-9-fenilazo-10-fenantrolo si ha in bei cristalli, di color verde oliva, insolubile in acqua, alcool, etere; è scarsamente solubile

(1) Ber. 16, 1154.

a caldo in cloroformio, benzolo e in xilolo, dai quali cristallizza; fonde sopra i 320°.

Al pari dei corrispondenti complessi ottenuti nella serie della naftalina si mostra resistente alla azione degli alcali e viene facilmente scisso nel fenilazofenantrolo e nell'jone metallico per opera degli acidi inorganici e dell'acido acetico.

trov. %: N 8,70; Cu 9,61.

per $C_{40}H_{28}O_2N_4$ Cu calc. : 8,48; 9,63.

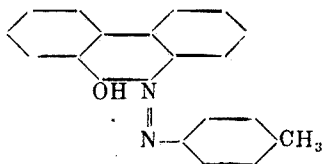
Il complesso nicheloso, cioè il *nichelo-di-9-fenilazo-10fenantrolo* $[C_{14}H_8(OH)—N_2C_6H_5]_2Ni$, fu preparato in modo analogo al precedente complesso ramico ponendo a reagire il 9fenilazo-10fenantrolo col solfato ammoniacale di nichel. Si ha in minuti cristalli di color viola, è quasi insolubile negli ordinari solventi e presenta i caratteri chimici comuni ai complessi di questo tipo; punto di fusione sopra i 320°

trov. %: N 8 88; Ni 8,94.

per $C_{40}H_{28}O_2N_4Ni$ calc. : 8,56; 8,96.

Mentre i precedenti complessi si ottengono con discreta facilità, seguendo fedelmente il procedimento sopra descritto, al derivato cobaltoso del fenilazofenantrolo non si perviene che con grande difficoltà e con una resa scarsissima; malgrado ripetute prove non si sono trovate le condizioni affinchè la reazione decorra in modo più soddisfacente. Tuttavia si è potuto isolare anche questo complesso, che si presenta in minuti cristalli di color verde scurissimo.

9-paratolilazo-10-fenantrolo

OH N
‖
N—⟨ ⟩CH$_3$

Dal 9-paratolilazo-10-fenantrolo, ottenuto come il precedente azoderivato facendo agire il cloridrato di p-tolilidrazina sul fenantrenchinone e che fonde a 169° secondo i dati forniti da Charrier e Ferreri [2], si sono ottenuti i tre complessi operando con i diversi solfati ammoniacali nel modo più sopra indicato.

Il cupri-di-9-paratolilazo-10-fenantrolo: $[C_{14}H_8(OH)N_2(1)C_6H_4(4)CH_3]_2Cu$ si separa dalla soluzione di alcool e cloroformio, entro cui si forma, in

(2) **Questa Gazzetta, 44, II,** 255.

cristalli verdi con riflessi serici; è solubile in cloroformio e xilolo dal quale ultimo si ottiene cristallizzato, poco solubile in ligroina e si mostra insolubile negli altri solventi organici; p. f. 281°-282°.

trov. %: N 8,35; Cu 8,27.

per $C_{42}H_{32}O_2N_4Cu$ calc. : 8,20; 8,59.

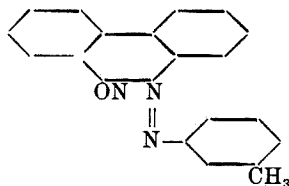
Il *nichelo-di-9-paratolilazo-10-fenantrolo:* $[C_{14}H_8(OH)N_2(1)C_6H_4(4)CH_3]_2Ni$ si ottiene con buona resa in aghi di color viola scuro, verdi per trasparenza, che fondono sopra i 320°.

trov. %: N 8,42; Ni 8,65.

per $C_{42}H_{32}O_2N_4Ni$ calc. : 8,20; 8,59.

Al complesso cobaltoso, cioè al *cobalto-di-9-paratolilazo-10-fenantrolo:* $[C_{14}H_8(OH)N_2(1)C_6H_4(4)CH_3]_2Co$, si perviene con qualche difficoltà, però la sua preparazione ha avuto miglior esito di quella del corrispondente complesso ottenulo dal 9-fenilazo-10fenantrolo. Il cobalto-di-9paratolilazo-10fenantrolo si ha in cristalli brillanti di color verde cupo.

9-metatolilazo-10-fenantrolo

ON N
||
N—
CH_3

Il 9-metatolilazo-10-fenantrolo, che non risulta fino ad ora descritto, si ebbe applicando il metodo di Zincke (l. c.). A tale scopo venne preparata dapprima la metatolilidrazina seguendo il noto procedimento di Meyer. Il cloridrato di questa arilidrazina, in soluzione alcoolica, venne fatto agire sul fenantrenchinone sciolto in acido acetico. Dopo pochi minuti di ebollizione e successivo raffreddamento si separò dalla soluzione l'ossiazocomposto desiderato.

Il 9-metatolilazo-10-fenantrolo, cristallizzato dalla ligroina, dall'alcool e dall'acido acetico, fonde costantemente a 149°. Si ha in prismetti piatti di color giallo aranciato, insolubili in acqua, solubili in alcool a caldo, in cloroformio anche a freddo.

trov. %: N 9,15.

per $C_{21}H_{16}ON_2$ calc. : 8,98.

Anche questo ossiazoderivato fornisce i relativi complessi metallici.

Il *cupri-di-9-metatolilazo-10-fenantrolo:* $[C_{14}H_8(OH)N_2(1)C_6H_4(3)CH_3]_2Cu$ è un corpo di color cuoio, solubile in cloroformio e xilolo, pochissimo in alcool e ligroina e che fonde a 259°.

trov. %: Cu 9,20.

per $C_{42}H_{32}O_2N_4Cu$ calc. : 9,24.

Il *nichelo-di-9-metatolilazo-10-fenantrolo:* $[C_{14}H_8OHN_2(1)C_6H_4(3)CH_3]_2Ni$ si ha in microscopici aghi di color verde grigio e mostra caratteri di solubilità analoghi al precedente; fonde oltre i 320°.

trov. %: Ni 8,60.

per $C_{42}H_{32}O_2N_4Ni$ calc. : 8,59.

Il *cobalto-di-9-metatolilazo-10-fenantrolo:* $[C_{14}H_8OHN_2(1)C_6H_4(3)_3C]_3Co$ si forma con difficoltà uguale a quella incontrata nella preparazione dell'isomero; si ha in cristalli bruni che fondono al di sopra dei 320°,

9-ortotolilazo-10-fenantrolo.

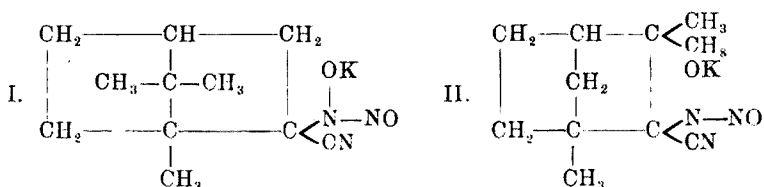
Anche su questo ossiazofenantrolo si fecero agire gli ammoniacati, ma non si pervenne ad ottenere i corrispondenti complessi; l'esito negegativo dipende dalla scarsa solubilità del 9-ortotolilazo-10-fenantrolo sia in alcool che in cloroformio, circostanza contraria che non permette avere un adatto mezzo solvente nel quale introdurre la soluzione acquosa del solfato ammoniacale. In questo, come in analoghi casi di solubilità troppo limitata in alcool e in cloroformio, occorrerebbe ricorrere ad un processo diverso, probabilmente simile a quello che ho impiegato con profitto nella preparazione dei complessi arilazo-β-naftilaminici, vale a dire azione del metallo in polvere sull'ortoaminoazoderivato in soluzione di anilina ([3]), metodo che però non si potrebbe senz'altro adottare per la presenza dell'ossidrile in luogo del gruppo aminico.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

([3]) Questa Gazzetta, 57, 20.

PASSERINI Mario e BRUSCOLI Giulia. — Reazione del cianuro di potassio con i pernitrosoderivati.

Fu dimostrato precedentemente (¹) da uno di noi che dalle reazioni del cianuro di potassio con la pernitroso-canfora e con il pernitroso-fencone si ottiene rispettivamente il sale potassico della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina (I) e il sale potassico della 6-cian-fencan-6-nitroso-idrossilamina (II).

```
      CH2———————CH———————CH2                 CH2——CH——C<CH3
      |         |         |   OK             |    |    |  CH3
I.    |  CH3—C—CH3        |   |         II.  |   CH2   |  OK
      |         |         |   N—NO           |    |    |  N—NO
      CH2——   ——C—————————C<               CH2——C—————C<
                |             CN                  |        CN
               CH3                               CH3
```

Il sale potassico della 6-cian-canfan-6 nitrosoidrossilamina fu studiato dal punto di vista farmacologico dal Prof. Niccolini come è descritto in una nota in corso di stampa (²).

In quella nota è anche descritto che dalla reazione con pernitroso-canfora in particolare, non si ottiene un unico sale potassico della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina, ma un miscuglio di due sali facilmente separabili per cristallizzazione frazionata, uno destrogiro, l'altro levogiro.

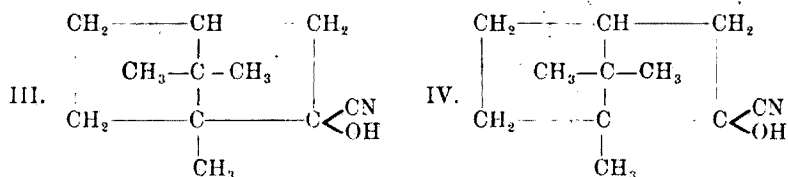
Per il primo il potere rotatorio determinato con soluzione acquosa contenente gr. 0,4559 in cc. 25 è $[\alpha]_D^{12^\circ} = + 9^\circ,597$ e per il secondo con soluzione acquosa contenente gr. 0,4320 in cc. 25 è $[\alpha]_D^{12^\circ} = - 9^\circ,453$.

La 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina e la 6-cian-fencan-6-nitroso-idrossilamina che si ottengono dai corrispondenti sali potassici per azione degli acidi minerali sono composti ben cristallizzati, ma poco stabili poichè perdono facilmente protossido di azoto e si trasformano nelle cianidrine rispettivamente della canfora e del fencone.

Estendendo ad altri pernitroso-derivati la reazione col cianuro di potassio stavamo terminando lo studio della reazione con pernitroso-mentone, quando siamo venuti a conoscenza del lavoro che Houben

(¹) Questa Gazzetta, 55, 559. (²) In corso di stampa.

Pfankuch ([3]) pubblicano sullo stesso argomento. Nella loro nota i predetti Autori dimostrano che alla cianidrina della canfora, di cui uno di noi per primo ha dato il modo di preparazione e stabilita la costituzione, spetta la configurazione (III) mentre la configurazione (IV) spetta secondo gli A. A. ad una cianidrina da essi ottenuta dalla canferimina.

```
     CH2 ———— CH          CH2                CH2 ———— CH ———— CH2
              |            |                  |        |        |
        CH3—C—CH3          |                  |  CH3—C—CH3      |
III.          |            |   CN       IV.   |        |        |   CN
     CH2 ———— C ————————— C<                 CH2 ———— C        C<
              |                OH                      |            OH
             CH3                                      CH3
```

Riferiamo in questa nota i resultati delle nostre esperienze fino ad ora eseguite e che verranno estese ad altri pernitroso-derivati.

Al pari degli altri pernitroso-derivati precedentemente studiati, il pernitroso-mentone reagisce facilmente con cianuro di potassio, però durante queste ricerche non abbiamo potuto isolare il sale potassico della 4-cian-mentan-4-nitrosoidrossilamina poichè questo composto è assai instabile e già nella ebullizione necessaria al compimento della reazione in buona parte si decompone dando la cianidrina del *l*-mentone (V).

A questo composto che non si può ottenere per azione diretta dell'acido cianidrico sul mentone sono pure giunti Houben e Pfankuch mediante la nostra reazione poichè la loro reazione per ottenere cianidrine da imine con acido cianidrico prima e quindi con acido nitroso non ha dato buoni resultati in questo caso.

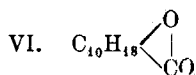
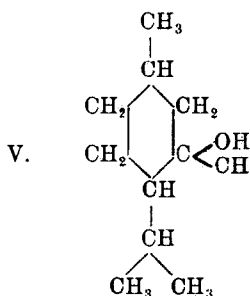
Per idrolisi di questa cianidrina dovrebbe ottenersi acido mentol-α-carbonico, ma i predetti Autori operando con potassa metilica sono giunti ad un acido non saturo di consistenza sciropposa che hanno trasformato in amide.

Noi abbiamo eseguita l'idrolisi con acido cloridrico e siamo giunti ad una sostanza ben cristallizzata che non manifesta reazione acida coi comuni indicatori, non si scioglie in ammoniaca e nei carbonati alcalini, ma si scioglie solo all'ebullizione in eccesso di alcali caustici. Da queste soluzioni riprecipita per aggiunta di acidi forti. I valori ottenuti nell'analisi e nella determinazione del peso molecolare concordano per

([3]) **Ber.**, 586 (1927).

una formula $C_{11}H_{18}O_2$ onde riteniamo che questo composto debba esser considerato come il lattone di un acido ossi-mentan-carbonico (VI):

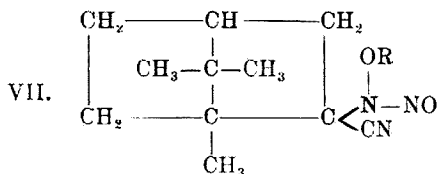
```
              CH3
              |
              CH
            /    \
        CH2        CH2
V.      |           |    /OH
        CH2         C <
            \    /       \CH
              CH
              |
              CH
            /    \
         CH3      CH3
```

```
                   O
                 / |
VI.   C10H18 <     |
                 \ |
                   CO
```

La formazione di siffatto composto deve evidentemente essere in dipendenza di uno spostamento dell'ossidrile della cianidrina nel nucleo mentanico di guisa che sia resa possibile la chiusura lattonica.

* * *

Proseguendo le nostre ricerche abbiamo sottoposto il sale di argento e il sale potassico destrogiro della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina ad alcune reazioni di cui diamo qui i resultati.

Per azione degli ioduri alchilici sopra il sale argentico si arriva a degli eteri della 6-cian-canfan-6-nitroso idrossilamina della costituzione generale (VII).

```
        CH2 ———————— CH ———————— CH2
        |            |            |    OR
        |     CH3 —— C —— CH3     |    |
VII.    |            |            |   /N—NO
        CH2 ———————— C ——————————— C <
                     |                \CN
                     CH3
```

Questi composti sono molto ben cristallizzati e assai stabili anche rispetto ai mezzi idrolizzanti. La loro costituzione venne dimostrata staccandone il radicale alchilico per azione della potassa alcoolica. In tal modo si forma nuovamente il sale potassico della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina dalla quale poi per azione degli acidi diluiti a caldo si ottiene la cianidrina della canfora.

Per azione del calore il sale argentico della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina si decompone svolgendo ossidi di azoto e trasformandosi

per la maggior parte in canfora e in piccola parte in una sostanza oleosa di cui non abbiamo determinata la costituzione.

Il sale potassico della 6-cian canfan-6-nitroso-idrossilamina è stato sottoposto all'azione riducente della amalgama di alluminio. Nella reazione si è notato abbondante sviluppo di ammoniaca, di acido cianidrico e la sostanza è stata trasformata in un miscuglio di destra e sinistra bornilamina.

PARTE SPERIMENTALE

Reazione fra pernitroso-mentone e cianuro di potassio: Cianidrina del mentone (form. V.).

Gr. 10 di pernitroso-mentone disciolti in cc. 30 di alcool furono trattati con gr. 4 di cianuro di potassio disciolti in cc. 14 di acqua e fatti bollire a ricadere per 20′.

Distillata la maggior parte dell'alcool, venne aggiunta acqua.

Si separò in tal modo una sostanza oleosa che venne separata dal liquido mediante estrazione con etere solforico. Evaporato l'etere solforico il residuo venne disciolto a caldo in etere di petrolio p. eb. 70-80°.

Per concentrazione di questa soluzione cristallizzò una sostanza incolora che si presentava in aghetti setacei p. f. 145-146° assai solubili in alcool, etere, benzolo, cloroformio. La soluzione acquosa dopo l'estrazione con etere venne acidificata leggermente con acido solforico diluito. Precipitò una sostanza oleosa facilmente decomponibile che per la sua instabilità non fu potuta purificare e studiare. Con tutta probabilità era 4-cian-mentan-4 nitroso-idrossilamina. Per riscaldamento questa sostanza svolge N_2O e si trasforma nel composto p. f. 145-146°. Questa nuova porzione venne aggiunta a quella sopra ottenuta.

La sostanza ben purificata e disseccata diede all'analisi i seguenti resultati.

trov. %: C 72,86; H 10,78; N 8,15.

per $C_{11}H_{19}ON$ calc. : 72,92; 10,50; 7,99.

Alla determinazione del potere rotatorio con soluzioni in alcool a 70° contenenti gr. 0,4889 di sostanza in cc 25.

$$[\alpha]_D^{9^0} = + 95^0,88$$

A questa sostanza spetta la formula di cianidrina del mentone.

Idrolisi della cianidrina del mentone: lattone dell'acido ossi-mentan-carbonico (form. VI).

Gr. 3 di cianidrina del mentone vennero fatti bollire a ricadere con cc. 30 di acido cloridrico concentrato per 30 ore indi la soluzione cloridrica fu estratta con etere solforico. La soluzione eterea evaporata a secchezza depositò una massa oleosa che ben presto si rapprese in una massa cristallina che cristallizzata da etere di petrolio, fondeva a 78-79°. Un'altra porzione di detta sostanza venne ottenuta evaporando buona parte della soluzione cloridrica quindi bollendo il residuo per alcun tempo con idrato potassico, filtrando la soluzione ed a questa aggiungendo acido solforico diluito fino a reazione acida.

Il composto p. f. 78-79° cristallizzato da etere di petrolio si presenta in cristalli tabulari incolori, allungati e per i suoi caratteri resulta essere il lattone di un acido ossi-mentan-carbonico.

Sul composto ben purificato e disseccato nel vuoto su acido solforico venne fatta l'analisi, la determinazione del peso molecolare e la determinazione del potere rotatorio.

I resultati ottenuti sono i seguenti:

trov. %: C 72,51; H 9,83.

per $C_{11}H_{18}O_2$ calc. : 72,53; 9,89.

P. M. trovato 192 per $C_{11}H_{18}O_2$ calcolato 182.

$[\alpha]_D^{8^\circ,5} = + 20,46$ per una soluzione alcoolica contenente gr. 0,3667 in cc. 25.

La sostanza in soluzione idroalcoolica non arrossa la tintura di tornasole, non si scioglie in ammoniaca e nei carbonati alcalini, ma si discioglie solo in eccesso di alcali caustici.

Poichè alla formula $C_{11}H_{18}O_2$ poteva corrispondere anche un acido non saturo menten-carbonico abbiamo sottoposta la sostanza all'azione dell'idrogeno in presenza di nero di platino. Qualora nella sostanza fosse stato presente un doppio legame avremo dovuto ottenere come prodotto di riduzione un acido saturo mentan-carbonico. Ma poichè la nostra sostanza dopo vari tentativi di riduzione resultò completamente inalterata, veniva escluso che essa contenesse un doppio legame e quindi doveva esserle assegnata la formula di lattone di un acido ossi-mentan-carbonico.

Inoltre da un tentativo di benzoilazione eseguito sopra il sale potassico, sebbene non fosse possibile separare allo stato di purezza il

benzoil derivato, pure resultò che la sostanza veniva realmente benzoilata.

In pieno accordo con questi fatti sono i resultati dell'analisi del sale di argento che è qui descritto.

Sale di argento dell'acido ossi-mentan-carbonico.

Poichè il lattone sopracitato non si discioglie nella quantità di idrato sodico esattamente calcolata, venne salificato bollendolo con eccesso di idrato sodico esente di cloro, indi la soluzione alcalina venne neutralizzata con acido nitrico diluito purissimo. La soluzione filtrata venne trattata con soluzione di nitrato di argento.

Si ottenne così un precipitato bianco che ben lavato e disseccato nel vuoto, all'analisi diede i seguenti risultati:

trov. %: C 42,91 ; H 6,42.

per $C_{11}H_{19}O_3Ag$ calc. : 43,01 ; 6,19.

Etere metilico della 6 cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina (form. VII. in cui $R = CH_3$).

Il sale di argento della 6-cian-canfan-6 nitroso-idrossilamina venne fatto bollire a ricadere con eccesso di ioduro di etile per 3 ore. Precipitò così dell'ioduro d'argento e per trattamento con etere solforico venne separato l'etere metilico della 6 cian-canfan 6-nitroso-idrossilamina formatasi nella reazione.

Evaporato l'etere rimase questo prodotto come massa cristallina che, purificata da etere di petrolio si presentava in grossi cristalli allungati, incolori p. f. 104-106°. Il rendimento è buonissimo. Scaldato a temperatura più elevata il composto esplode. All'analisi e alla determinazione del potere rotatorio si ebbero i seguenti valori.

trov. %: C 60,42 ; H 8,02 ; N. 17,81.

per $C_{12}H_{19}O_2N_3$ calc. : 60,76 ; 8,01 ; 17,72.

$[\alpha]_D^{9°} = -20°,42$ per una soluzione alcoolica contenente gr. 0,3966 in cc. 25.

La sostanza bollita con piccolo eccesso di idrato sodico alcoolico per 6 ore si trasforma nuovamente nel sale potassico della 6-cian-canfan-6-nitroso idrossilamina dal quale, dopo evaporazione dell'alcool, per ag-

giunta di acidi diluiti, precipita la 6 cian-canfan 6-nitroso-idrossilamina che fonde con decomposizione a 85° trasformandosi nella cianidrina della canfora p. f. 208-209°.

Etere etilico della 6-cian canfan-6-nitroso-idrossilamina (form. VII. in cui $R = C_2H_5$).

Questo etere si ottiene operando in modo perfettamente identico all'etere metilico sopra descritto,

È una sostanza incolora p. f. 51-53° che da etere di petrolio si separa in grossi cristalli assai solubili nei solventi organici.

Ne venne fatta la dederminazione di azoto:

trov. °/₀ : N 16,92.

per $C_{13}H_{21}O_2N_3$ calc. : 16,60.

Decomposizione al calore del sale di argento della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina.

Questo sale di argento scaldato in una storta a bagno di sabbia alla temperatura di 160-170° svolse vapori rossi e diede un distillato incoloro in parte solido, in parte oleoso. La sostanza solida che costituiva la maggior parte del prodotto fu identificata per canfora al punto di fusione, alle sue proprietà e trasformandola in ossima.

Riduzione del sale potassico della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina: *d* e *l* bornilamina.

A gr. 7 di sale potassico disciolti in acqua furono aggiunti in varie volte gr. 13 di amalgama di alluminio. Dal miscuglio si svolgeva acido cianidrico e ammoniaca in abbondanza. Dopo 13 giorni la massa venne estratta ripetutamente con etere solforico. Evaporata la soluzione eterea rimase una sostanza cristallina di reazione fortemente basica, solubile in acidi, riprecipitabile con alcali, che fu riconosciuta per un miscuglio di bornilamina destrogira e levogira, con prevalanza di quest'ultima in quanto la soluzione di gr. 0,1608 di questo miscuglio in cc. 25 di alcool aveva il seguente potere rotatorio: $[\alpha]_D^{9°} = -14°,8$.

Le due bornilamine vennero separate facendone i cloridrati, i quali come è noto, si separano facilmente per cristallizzazione frazionata.

Per l'identificazione della bornilamina destrogira fu fatto l'acetil derivato p. f. 143°, della levogira il picrato p. f. 248°. Dopo l'estrazione delle due bornilamine, fu riscontrato che il liquido acquoso conteneva ancora del sale potassico della 6-cian-canfan-6-nitroso-idrossilamina che precipitava dal liquido insieme ad una piccolissima quantità di una sostanza azzurra per aggiunta di acido cloridrico.

Firenze. — **Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Aprile 1927.**

BARGELLINI G. e GRIPPA A. — Sul 2-3-4'-triossi-flavone.

Continuando le ricerche che da diversi anni sono state iniziate in questo Laboratorio sui derivati dell'ossiidrochinone, abbiamo rivolta la nostra attività alla preparazione di flavoni derivati da questo triossibenzolo che è stato finora meno studiato dei suoi isomeri.

Fra le numerose sostanze ricavate dal regno vegetale appartenenti al gruppo dei flavoni, flavonoli ecc. nessuna è stata per ora riconosciuta come derivato dell'ossiidrochinone. Pure ci è sembrato non privo di interesse preparare per sintesi qualche composto di questo gruppo, derivato dall'ossiidrochinone, per metterlo a confronto con gli isomeri che si possono ottenere dal pirogallolo o dalla floroglucina.

Un 2-3-diossi-flavone derivato dall'ossiidrochinone era già stato preparato da Reigrodski e Tambor [1] col metodo classico di v. Kostanecki. Applicando lo stesso metodo di sintesi abbiamo ora preparato anche il 2-3-4'-triossi-flavone.

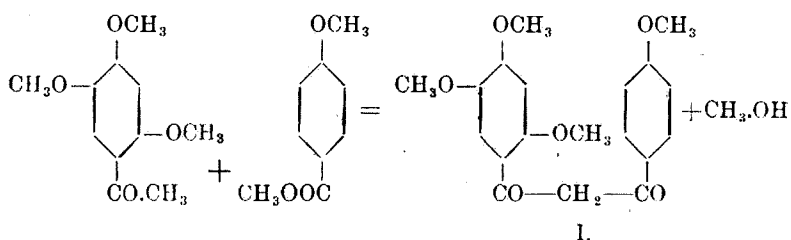
Condensando il 2-4-5-trimetossi-acetofenone con anisato di metile in presenza di sodio metallico si forma il 2-4-5-4'-tetrametossi-benzoilacetofenone:

[1] Ber., 43, 1964 (1910).

OCH_3 OCH_3 OCH_3 OCH_3

CH_3O—⬡—OCH_3 (— $CO.CH_3$) + ⬡ (— CH_3OOC) = CH_3O—⬡—OCH_3 ⬡ + $CH_3.OH$

$CO.CH_3$ + CH_3OOC $CO—CH_2—CO$

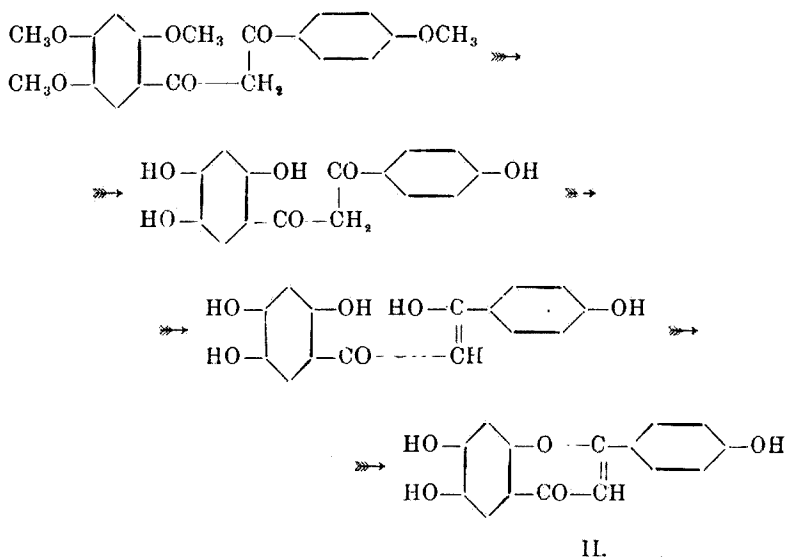
I.

Riscaldando questo con HI o con HBr, si saponificano i gruppi metossilici: il tetraossi-benzoilacetofenone che si dovrebbe formare come prodotto intermedio, elimina acqua (dalla sua formula tautomera enolica) trasformandosi nel 2-3-4'-triossiflavone corrispondente:

CH_3O—⬡—OCH_3 CO—⬡—OCH_3 →
CH_3O— —CO——CH_2

→ HO—⬡—OH CO—⬡—OH →
HO— —CO—CH_2

→ HO—⬡—OH HO—C—⬡—OH →
HO— —CO——CH (C=CH)

→ HO—⬡—O—C—⬡—OH
HO— —CO—CH (C=CH)

II.

Descriveremo nella parte sperimentale le ricerche che abbiamo fatte su questo flavone e le proprietà dei suoi derivati.

Condensando in modo analogo il 2-4-5-trimetossi-acetofenone con veratrato di metile, si ottiene il 2-4-5-3'-4'-pentametossi-benzoilacetofenone che con HI si trasforma nel 2-3-3'-4'-tetraossi-flavone, sul quale riferiremo in una prossima nota.

PARTE SPERIMENTALE.

2-4-5 4' tetrametossi-benzoilacetofenone (formula I).

Gr. 6 di 2 4-5-trimetossi-acetofenone e gr. 10,5 di anisato di metile insieme con gr. 1,2 di sodio metallico in piccoli granuli si riscaldano a 110° mescolando continuamente. In tempo di 15 20 minuti non si vedono più i granuli di sodio e la reazione è compiuta. Il prodotto della reazione, una pasta di color rosso mattone, viene allora decomposto con una soluzione di acido acetico al 5 %. Il tetrametossi-benzoilacetofenone si separa così in fiocchi di color giallo-chiaro. Per ottenerlo più puro è meglio portarlo tutto in soluzione nell'etere (sebbene vi si disciolga poco) estrarre la soluzione eterea con soluzione di NaOH al 4 % e farlo infine riprecipitare con CO_2 dalla soluzione alcalina. Il tetrametossi-benzoilacetofenone che così si ottiene, dopo cristallizzazione dall'alcool bollente, si ha in aghi gialli fusibili a 138-140°.

Se la reazione si fa in soluzione nello xilolo bollente e in generale se si compie a temperatura superiore a 110°, si ottiene un prodotto resinoso e rendita minore.

La sostanza seccata a 100° fu analizzata:

trov. %: C 66,07; H 5,98.

per $C_{19}H_{20}O_6$ calc.: 66,28; 5,81.

La sostanza si scioglie a caldo nell'alcool, nell'acido acetico e ne benzolo; è poco solubile nell'etere. In acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla aranciata. La soluzione alcoolica dà un cloruro ferrico intensa colorazione verde.

2-3-4'-triossi-flavone (formula II).

Gr. 5 di tetrametossi-benzoilacetofenone si disciolgono in 40 cc. di acido acetico glaciale, si aggiungono 40 cc. di acido bromidrico concentrato e si fa bollire per 6-7 ore in un palloncino munito di refrigerante a ricadere. Gettando poi il liquido nell'acqua si deposita il prodotto della reazione come precipitato voluminoso verdastro. Si purifica acendolo cristallizzare dall'acido acetico diluito. Si deposita in aghetti un po' giallognoli che intorno a 300° si decompongono poco a poco diventando neri e senza mostrare un netto punto di fusione.

Per riscaldamento a 110° fino a peso costante subisce una perdita in peso corrispondente ad una molecola di acqua di cristallizzazione.

trov. %: H_2O 6,22.

per $C_{15}H_{10}O_5+H_2O$ calc. : 6,25.

La sostanza seccata in essiccatore nel vuoto fino a peso costante fu analizzata.

trov. %: C 62,38 ; H 4,26.

per $C_{15}H_{10}O_5+H_2O$ calc. : 62,50 ; 4,16.

La sostanza si discioglie nell'alcool e nell'acido acetico. La soluzione alcoolica dà con cloruro ferrico intensa colorazione verde. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla chiara e fluorescenza verde. Si scioglie a freddo nella soluzione di idrato sodico dando una soluzione di color giallo aranciato, dalla quale, per aggiunta di acido cloridrico, riprecipita il triossiflavone in fiocchi giallognoli.

Triacetil-2-3-4'-triossi-flavone.

Il triossi-flavone precedentemente descritto viene acetilato per riscaldamento con anidride acetica e acetato sodico fuso. Il prodotto della reazione, lavato bene con acqua, si purifica lavandolo con alcool che asporta una sostanza resinosa nera che lo accompagna e cristallizzandolo infine dall'acido acetico bollente. Si ha così in aghetti bianchi fusibili a 234-236°.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

trov. %: C 63 56 ; H 4,43.

per $C_{21}H_{16}O_8$ calc. : 63,63 ; 4,04.

Si scioglie poco nell'alcool freddo, meglio nell'alcool caldo, nell'acido acetico ed anche nel benzolo bollente. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla e fluorescenza verde. Per riscaldamento con HBr in soluzione acetica viene facilmente saponificato, dando di nuovo origine al triossi-flavone.

Etere dimetilico del 2-3-4'-triossi-flavone.

Mentre con l'acido bromidrico in soluzione acetica si ha facilmente il triossi flavone sopra descritto, con acido iodidrico la saponificazione non procede regolarmente. Anche adoprando HI (d = 1,70) o riscaldando per molte ore con HI ed anidride acetica, si hanno sempre delle mescolanze di triossi-flavone con i suoi eteri mono- di- e tri-metilico. Ab-

biamo potuto separare un etere dimetilico del triossi-flavone operando così:

Gr. 4 di tetrametossi-benzoilacetofenone si riscalda all'ebollizione con 40 cc. di acido iodidrico (d = 1,70) in un palloncino con refrigerante a ricadere. Dopo 6 ore il prodotto della reazione si getta in acqua contenente SO_2. Si ha un precipitato voluminoso di color rosso mattone. Si purifica facendolo disciogliere nell'alcool bollente, aggiungendo acqua fino ad intorbidamento, facendo bollire con carbone animale e lasciando poi raffreddare lentamente la soluzione filtrata. Dopo averlo cristallizzato più volte in questo modo si ha un prodotto che fonde decomponendosi a 158-162°, facilmente solubile nell'alcool e nell'acido acetico, pochissimo solubile nel benzolo. Si discioglie nella soluzione di idrato sodico con colorazione gialla.

Nell'acido solforico concentrato si scioglie dando colorazione gialla e fluorescenza verde. La soluzione alcoolica dà con cloruro ferrico soltanto colorazione rossastra.

La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

trov. %: C 64,37; H 5,16.

per $C_{17}H_{14}O_5+H_2O$ calc. : 64,55; 5,06.

Per riscaldamento con anidride acetica e acetato sodico dà un *acetil-derivato* che cristallizza dall'alcool e fonde a 164-166°.

trov. %: C 67.21; H 4,88.

per $C_{19}H_{16}O_6$ calc. : 67,06; 4,70.

È solubile nell'alcool, nell'acido acetico ed anche nel benzolo. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione gialla e fluorescenza verde.

2-3 4'-trimetossi-flavone.

Si ottiene eterificando con solfato dimetilico e KOH il triossi-flavone oppure il suo etere dimetilico, precedentemente descritti, disciolti in alcool metilico. Il prodotto della reazione cristallizza dall'alcool bollente in aghetti bianchi fusibili a 184-186°.

La sostanza seccata a 110° fu analizzata.

trov. %: C 69,32; H 5,27.

per $C_{18}H_{16}O_5$ calc. : 69,23; 5,12.

Si scioglie a caldo nell'alcool, nell'acido acetico e nel benzolo. In acido solforico concentrato si scioglie con debole colorazione gialla e intensa fluorescenza verde. Anche la soluzione alcoolica è fluorescente.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

PIUTTI A. e MAZZA F. P. — Azione dei raggi ultravioletti sulla cloropicrina.

Dalle ricerche eseguite da uno di noi ([1]) sull'azione esercitata dalla cloropicrina (CCl_3NO_2) sui metalli, su alcuni esplosivi e sopra diversi composti organici, risulta che mentre questa sostanza all'oscurità non agisce su di esse, alla luce ordinaria si decompone colorandosi in bruno, ed i prodotti della sua decomposizione agiscono energicamente come clorurati e nituranti sui composti in essa disciolti o mescolati.

In taluni casi, come per esempio nell'azione sull'alcool o sull'acetone, il gruppo nitrico viene ridotto a gruppo ammonico che si separa sotto forma di cloruro o di ossalato.

Le mescolanze della cloropicrina cogli idrocarbari aromatici forniscono, per azione della luce solare, nitroderivati ed acidi aromatici monò e bicarbossilici, quelle con fenolo danno il dicloronitrofenolo.

Il meccanismo di queste reazioni è ancora sconosciuto; abbiamo quindi creduto del maggior interesse di studiare l'andamento della decomposizione della cloropicrina sottoposta all'azione dell'energia raggiante.

Poichè la luce viene assorbita selettivamente dalla cloropicrina solo nella regione ultravioletta dello spettro ([2]), era naturale servirsi di una sorgente luminosa ricca di queste radiazioni, la quale ci è stata fornita da una lampada di quarzo ad arco di mercurio tipo « Westinghouse » alimentata ad un regime di 110 V. e 3,5 A.

La cloropicrina adoperata in queste esperienze venne purificata accuratamente distillandola prima in corrente di vapore, essiccandola poscia coll'anidride fosforica, ed in seguito distillandola sotto una pressione di 2 mm. in apparecchi ben secchi, rapidamente ed all'oscuro, onde evitare qualunque decomposizione per opera del calore, che, come ha dimostrato Gardner ([3]) scompone la cloropicrina in cloruro di nitrosile ed ossicloruro di carbonio.

Le prime prove di orientamento si eseguirono esponendo la cloropicrina pura, contenuta in un tubo di quarzo trasparente, all'azione dei raggi della lampada a vapori di mercurio. Venne subito avvertito un

([1]) Atti del I. Congresso di chimica pura ed applicata 3-6 Giugno 1925. Rend. R. Accad. Lincei, 28, serie quinta, primo semestre, fasc. 12. ([2]) *Hantzsch*, Ber., 45, 106. ([3]) Journ. Chem. Soc., 115, 1190.

cambiamento del colore in rossastro ed uno svolgimento di bollicine gassose. Questi gas vennero fatti assorbire da una soluzione di potassa, nella quale si riscontrò dopo un certo tempo, la presenza di carbonati, di cloruri, di nitriti e di ipocloriti.

Quest'osservazione ci condusse a supporre che anche la luce agisse sulla cloropicrina come il calore dando luogo cioè alla formazione di cloruro di nitrosile e fosgene. Notammo inoltre che una piccola parte del gas svolto non veniva assorbito dalla soluzione di potassa; e poichè questa porzione inassorbibile anneriva la cartina di cloruro palladoso, si aveva la prova che fosse costituita da ossido di carbonio.

La formazione di questo composto nella decomposizione della cloropicrina si spiega facilmente, poichè è noto che le radiazioni di piccola lunghezza di onda provocano la decomposizione del fosgene in ossido di carbonio e cloro. Cohen ha studiato la decomposizione del fosgene a temperatura ordinaria sotto l'azione della luce dell'arco del mercurio ed ha constatato una scissione in ragione del 4 $_0/_0$ [1].

Restava ora ad accertare la presenza del fosgene e del cloruro di nitrosile, nonchè dell'ossido di carbonio e del cloro provenienti dalla scissione fotogenica dell'ossicloruro di carbonio, e da determinare quantitativamente questi prodotti di decomposizione.

Riconoscimento qualitativo dei prodotti di scissione della cloropicrina.

Abbiamo riconosciuto qualitativamente il cloruro di nitrosile ed il fosgene nel modo sotto indicato; l'ossido di carbonio che si forma in quantità molto piccola è stato dimostrato nell'analisi quantitativa dei gas svolti nella cloropicrina illuminata. La presenza del cloro, già constatata per la formazione degli ipocloriti nella soluzione potassica, si è anche dimostrata indirettamente da quella dell'ossido di carbonio.

I prodotti gassosi di decomposizione vennero fatti passare in due bocce di lavaggio, contenenti la prima acido solforico concentrato e la seconda benzolo. Si è svolto da quest'ultima HCl e l'acido solforico della prima boccia ha dimostrato di contenere acido nitrosilsolforico confermando la presenza del cloruro di nitrosile, che viene assorbito dal reagente secondo la reazione:

$$NOCl + H_2SO_4 = HCl + HSO_4NO$$

(1) *Coehn*, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektron., 7, 627.

Il benzolo, saturato dei gas svoltisi in 7-8 giorni, è stato addizionato di cloruro di alluminio anidro e bollito a ricadere. Per evaporazione del liquido si è ottenuto un residuo cristallino fondente a 47-48° ed avente tutte le proprietà del benzofenone.

Così è stata sicuramente dimostrata la presenza del fosgene.

Determinazione quantitativa dei prodotti di scomposizione della cloropicrina.

La separazione quantitativa dei quattro gas $COCl_2$, Cl, CO ed NOCl presentava non poche difficoltà, che abbiamo però superate servendoci dell'apparecchio rappresentato nella annessa figura, e che ci ha dato risultati soddisfacenti.

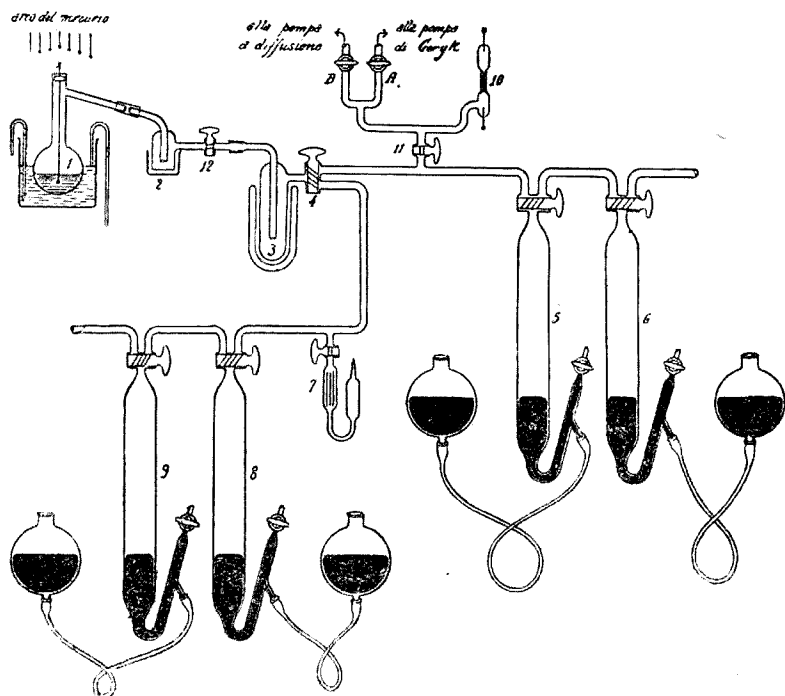
In questo apparecchio, *1* è un palloncino codato da 50 cc., di quarzo, immerso in un bagno di acqua corrente che lo mantiene alla temperatura di 10°; *2* è una piccola boccia di lavaggio raffreddata; *3* è una trappola munita del rubinetto a due vie *4* e raffreddata con aria liquida; *5, 6, 8, 9,* sono corpi di pompa a mercurio; *7* è una pipetta di Hempel riempita con un fascio di fili di rame amalgamato e mercurio; *10* è un tubo di Geissler. Tutti i giunti sono a smeriglio e l'apparecchio mantiene perfettamente il vuoto.

La lampada ad arco di mercurio è disposta a 15 cm. dal pallone nel quale vennero introdotti gr. 10 di cloropicrina pura e secca e si fece passare acqua nel bagno fino a raggiungere la costanza della temperatura, operando nell'oscurità. Indi da A e B si fece il vuoto mediante una pompa Gerik ed una pompa a diffusione, spingendolo fino a che si manifestò la fluorescenza catodica nel tubo di Geissler. Ciò fatto, si chiusero i rubinetti *11, 12* e si mise in efficienza la lampada di quarzo.

Già dopo 30' la cloropicrina cominciò a colorarsi in giallo mentre nel pallone si notava la formazione di vapori giallo rossastri.

Trascorse 24 ore di illuminazione, la sorgente luminosa venne spenta, si raffreddò *3* con aria liquida, si aprì il rubinetto *12* e si aspirarono i gas prodotti mediante i corpi di pompa *5, 6*. In questo modo il fosgene, il cloruro di nitrosile, ed il cloro vennero trattenuti e solidificati in *3*, mentre l'ossido di carbonio veniva raccolto in *6*. Questo corpo di pompa è graduato e fu quindi possibile, leggendo la pressione del mercurio col catetometro, misurare il volume del gas in esso contenuto. Indi si travasò il gas nell'apparecchio di Hempel, dove si riconobbe come ossido di carbonio puro facendolo assorbire dalla soluzione ammoniacale di cloruro rameoso.

Si chiuse il rubinetto *12,* si tolse il vaso di Dewar coll'aria liquida e, a mezzo del rubinetto a due vie, il gas che si svolse lentamente fu fatto passare nella pipetta 7 contenente il mercurio ed il rame amalga-

mato. Con questo trattamento il cloro viene assorbito, mentre il cloruro di nitrosile si decompone dando ossido di azoto ed il fosgene rimane inalterato.

Quando il gas è totalmente scolorato e non diminuisce più di volume, venne misurato nel corpo di pompa graduato *9,* usando il catetometro.

Indi si introdusse nel corpo di pompa un po' di alcool per assorbire il fosgene e quando il volume divenne costante, si inviò il gas in *8,* si scacciò l'alcool, si riportò il gas in *9* ed ivi si misurò.

Il residuo gassoso venne mescolato con un volume noto di ossigeno, si fece assorbire l'ipoazotide formata da una soluzione di idrato potassico e l'eccesso di ossigeno dal pirogallato potassico. In questo modo si potè constatare che il gas consisteva solo di ossido di azoto.

I risultati ottenuti dopo 24 ore di esposizione ai raggi ultravioletti furono i seguenti: (ridotti a 0° e 760 mm.).

NO	cc. 40,83 =	gr. 0,08472	(peso di 1 l. gr.	1,3402) [5]
$COCl_2$	» 38,70 =	» 0,17144	(» » »	4,43)
CO	» 2,07 =	» 0,00259	(» » »	1,2504) [6]

Dai quali valori si calcola per il cloruro di nitrosile e per il cloro:

$$NOCl = gr.\ 0{,}11937 \qquad Cl_2 = gr.\ 0{,}00656$$

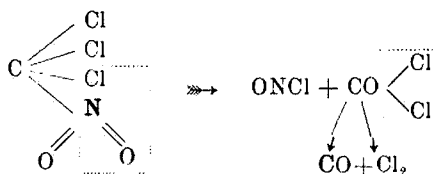
Quindi in totale si ha:

NOCl	gr.	0,11937
$COCl_2$	»	0,17144
CO	»	0,00259
Cl_2	»	0,00656
	gr.	0,29996 di CCl_3NO_2

CONCLUSIONE.

La cloropicrina si decompone per azione della luce della lampada di quarzo ad arco di mercurio secondo lo schema:

$$C{<}\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\N{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\end{matrix} \longrightarrow ONCl + CO{<}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

$$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$$

E nelle condizioni impiegate questa decomposizione avviene in ragione di gr. 0,3 circa per 24 ore, mentre il fosgene prodotto nella reazione viene anche esso decomposto in ragione del 5 % circa.

È nella grande attività dei prodotti della sua decomposizione che deve ricercarsi l'energica azione della cloropicrina esposta alla luce sulle sostanze organiche. È infatti noto che sia il cloruro di nitrosile che il fosgene reagiscono molto facilmente con moltissimi composti organici.

Napoli. — Istituto di Chimica Organica e Farmaceutica della R. Università.

[5] *Gray*, Proc. Chem. Soc., 19, 66. [6] *Ph. A. Guye*, C. R., 144. 976.

VITERBI Emilio. — Degli spettri di assorbimento ultravioletto delle soluzioni acquose dei cloruri di calcio, stronzio e bario.

In un lavoro pubblicato nel 1912 C. R. Crymble ([1]) asseriva che le soluzioni acquose dei cloruri di calcio, stronzio e bario non presentano assorbimento ultravioletto, trasmettendo tutte le radiazioni fino alla lunghezza d'onda di 2170 Å. Bisogna tener presente, però, che egli lavorava solamente con soluzioni normali e con spessori di 10 mm.

Contrariamente a questo risultato G. M. Pool ([2]) e F. H. Getman ([3]) hanno potuto recentemente eseguire determinazioni quantitative sull'assorbimento ultravioletto delle soluzioni di questi tre sali, il primo di essi impiegando un nuovo metodo spettrofotometrico di sua invenzione, il secondo uno spettrofotometro di Judd Lewis usato insieme ad uno spettrografo in quarzo E_2 di Hilger, ciò che costituisce uno dei dispositivi più moderni e pertezionati per ricerche di tal genere.

Dai dati di Pool risulta come tutti e tre i cloruri presentino un netto assorbimento selettivo nell'ultravioletto estremo. I massimi delle tre bande si trovano a differenti lunghezze d'onda, ma alcuna relazione esiste fra queste ed il peso atomico del metallo alcalino-terroso, in quanto che la minor lunghezza d'onda ($\lambda = 2560$ Å) appartiene al massimo del cloruro di bario, la maggiore ($\lambda = 2792$ Å) a quello del cloruro di stronzio, mentre la banda del cloruro di calcio si trova in mezzo alle altre due ($\lambda = 2700$ Å).

Secondo Getman, invece, solamente i cloruri di calcio e di stronzio rivelano un assorbimento selettivo, mentre quello di bario possiede un marcato assorbimento generale entro ai limiti delle concentrazioni da lui studiate. Egli afferma inoltre che « la lunghezza d'onda corrispondente alla testa della banda di assorbimento di ogni sale che mostra un'azione selettiva ([4]) si trova approssimativamente a $\lambda = 273$ $\mu\mu$ ». In quanto ai coefficienti molecolari di estinzione essi « crescono coll'au-

([1]) J. Chem. Soc. **101**, 266-73 (1912). ([2]) Z. Physik, **29**, 311-14 (1924). ([3]) J. Phys. Chem., **29**, 853-64 (1925). ([4]) Ciò si riferisce oltre ai cloruri di calcio e stronzio, anche ad altri da lui studiati e precisamente ai cloruri di H, Na, Li, Rb, Mg, Zn ed Al.

mentare del peso atomico del metallo combinato », analogamente a ciò che era stato trovato da Brannigan e Machbeth [5] per i cloruri ed ioduri alcalini.

Da quanto è stato ora esposto risulta come fra le conclusioni di questi due autori esista un netto contrasto in quanto concerne la posizione delle bande dei tre cloruri in questione e l'esistenza di un assorbimento selettivo per quello di bario. Ho creduto perciò opportuno di riprendere tali investigazioni, ponendo in special modo la massima accuratezza nella determinazione delle posizioni dei massimi e dei minimi delle bande.

Il metodo quantitativo impiegato in tali ricerche è quello di Victor Henri [6] ed il dispositivo sperimentale quello già descritto in una precedente nota sull'assorbimento del permanganato potassico [7].

Per poter determinare colla maggior esattezza possibile le posizioni dei massimi e dei minimi, oltre alle comuni lastre quantitative vennero eseguiti spettri d'insieme e di misura, usando come sorgente di luce continua ultravioletta una scintilla ad alta frequenza sott'acqua fra elettrodi di alluminio o di rame. Allo stesso scopo è stato anche assai utile l'eseguire delle ulteriori determinazioni quantitative con forte rapporto t/t^0, fra il tempo di posa t attraverso la soluzione e quello t^0 attraverso lo stesso spessore di solvente. Tale rapporto, che per le comuni quantitative si aggira fra 5 e 10, è stato spinto fino a 24 e talvolta anche a 32. In tal modo il contrasto fra gli spettri di assorbimento e di paragone risulta assai notevole e la determinazione dei punti di egual annerimento più facile e precisa, anche in vicinanza dei punti di massimo e di minimo, ciò che permette un'esatta misura delle loro lunghezze d'onda. I valori dei coefficienti, così determinati, vennero scartati, risultando un poco alterati in confronto a quelli ottenuti con rapporti t/t^0 normali; è noto, infatti, come la legge di Schwarzschild valga rigorosamente solo entro a determinati valori di tale rapporto.

Essendo alquanto debole l'assorbimento dei tre cloruri, la presenza nelle soluzioni anche della minima traccia di sostanze fortemente assorbenti, quali i sali dei metalli pesanti, avrebbe alterati profondamente i risultati. Perciò grande cura venne posta nella purificazione sia dei sali, che dell'acqua distillata impiegata nelle soluzioni. Tutti e tre i cloruri sono stati accuratamente ricristallizzati fino a costanza ottica; quelli di stronzio e di bario vennero anche varie volte riprecipitati da

[5] J. Chem. Soc. **109**, 1277-86 (1916). [6] Ber., **45**, II, 2819 (1912); Physik Z., **14**, 515-16 (1913). [7] *E. Viterbi*, questa gazzetta, **55**, 127-35 (1925).

soluzioni concentrate mediante acido cloridrico gassoso. La purezza dei sali venne controllata mediante l'esame degli spettri di scintilla delle loro soluzioni cloridriche.

Tanto per la preparazione delle soluzioni da esaminarsi, che per le ricristallizzazioni dei sali venne usata solamente acqua bidistillata; tale acqua allo spessore di 500 mm. lasciava passare senza alcuna attenuazione anche la riga 2144.4 I. Å. del cadmio.

Cloruro di Calcio. — I dati riportati nella seguente tabella si riferiscono ad una soluzione acquosa 3.913 molecolare ed a spessori da 15 a 500 mm. Nella prima colonna sono riportate le lunghezze d'onda in U. Å., nella seconda le frequenze $\nu = \frac{c}{\lambda} 10^{12}$, nella terza e nell'ultima rispettivamente i coefficienti di assorbimento molecolare ε ed i loro logaritmi.

λ in Å	ν	ε	log. ε	λ in Å	ν	ε	log. ε
2145	1398,6	0,1385	$\bar{1}$,141	2579	1163,2	0,01385	$\bar{2}$,141
2195	1366,7	0,1039	$\bar{1}$,016	2666	1125,3	0,01790	$\bar{2}$,253
2225	1348.3	0,08949	$\bar{2}$,952	2715	1105,0	0,02077	$\bar{2}$,317
2253	1331,5	0,06918	$\bar{2}$,840	2743	1093,7	0,01790	$\bar{2}$,253
2288	1311,2	0,05961	$\bar{2}$,775	2868	1046,0	0.01039	$\bar{2}$,016
2331	1287,0	0,04154	$\bar{2}$,619	2937	1021,5	0,008949	$\bar{3}$,952
2361	1270.6	0,03580	$\bar{2}$.554	3062	979.7	0,006918	$\bar{3}$,840
2389	1255,7	0,02968	$\bar{2}$,472	3113	963,7	0,005961	$\bar{3}$,775
2424	1237.6	0,02557	$\bar{2}$,408	3261	920,2	0,004154	$\bar{3}$,619
2451	1224,0	0,02077	$\bar{2}$,317	3370	890.2	0,003580	$\bar{3}$,554
2494	1202,9	0 01790	$\bar{2}$,253				

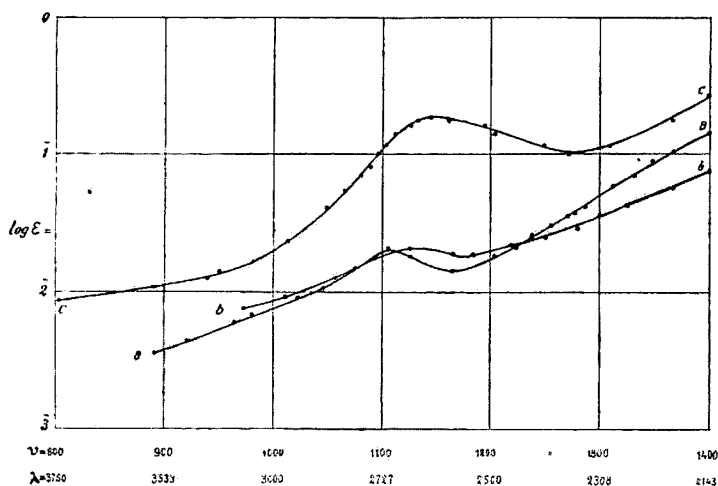
Cloruro di stronzio. — Usando del cloruro di stronzio « per analisi » fornito dal commercio, è stata ottenuta costanza ottica solamente dopo una serie di 10 precipitazioni con acido cloridrico gassoso e 5 successive ricristallizzazioni per rapido raffreddamento di soluzioni sature a caldo. I seguenti dati si riferiscono ad una soluzione 1.864 molecolare ed a spessori variabili da 50 a 500 mm.

λ in Å	ν	ε	log. ε	λ in Å	ν	ε	log. ε
2145	1398,6	0,07517	$\bar{2}$,876	2535	1183,4	0,01879	$\bar{2}$,274
2195	1366,7	0,05780	$\bar{2}$,762	2574	1165,5	0,01879	$\bar{2}$,274
2265	1324,5	0,04360	$\bar{2}$,640	2665	1125,7	0,02040	$\bar{2}$,310
2307	1300,4	0.03757	$\bar{2}$,575	2791	1074,9	0,01453	$\bar{2}$,162
2344	1279,9	0,02907	$\bar{2}$,463	2837	1057,5	0.01252	$\bar{2}$,098
2399	1250,5	0,02505	$\bar{2}$,399	2966	1011,5	0,008724	$\bar{3}$,941
2459	1220,0	0,02180	$\bar{2}$.338	3088	971,5	0,007517	$\bar{3}$,876

Cloruro di bario. — Vennero impiegate soluzioni esattamente molecolari ed esaminate a spessori da 50 a 500 mm.

λ in Å	ν	ε	log. ε	λ in Å	ν	ε	log. ε
2145	1398,6	0,27093	$\bar{1}$,433	2720	1102,9	0,11611	$\bar{1}$,065
2195	1366,7	0,17508	$\bar{1}$,243	2737	1096,1	0,10004	$\bar{1}$,0002
2291	1309,4	0,11611	$\bar{1}$,065	2753	1089,7	0,081278	$\bar{2}$,910
2359	1271,7	0,10005	$\bar{1}$,0002	2777	1080,3	0,070034	$\bar{2}$.845
2402	1249,0	0,11611	$\bar{1}$,065	2813	1066,4	0,054185	$\bar{2}$,734
2494	1202,9	0,14007	$\bar{1}$,146	2863	1047,9	0,040639	$\bar{2}$,609
2512	1194,3	0,16256	$\bar{1}$,211	2962	1012,8	0,023345	$\bar{2}$,368
2584	1161,0	0,17508	$\bar{1}$,243	3058	981,0	0,016256	$\bar{2}$.211
2624	1143,3	0,19015	$\bar{1}$,279	3159	949,7	0,014007	$\bar{2}$,146
2650	1132,1	0,17508	$\bar{1}$,243	3195	939,0	0,01258	$\bar{2}$,100
2665	1125,7	0,16256	$\bar{1}$.211	3372	889,7	0.01083	$\bar{2}$,035
2699	1111,5	0.14007	$\bar{1}$.146	3743	801,5	0,008587	$\bar{3}$,934

I dati delle precedenti tabelle sono stati riportati nell'annesso diagramma, ponendo come ascisse le lunghezze d'onda in Å e le frequenze $\nu = \frac{c}{\lambda} 10^{12}$ e come ordinate i valori dei log. ε. Le curve *a, b* e *c* si riferiscono rispettivamente ai cloruri di calcio, stronzio e bario. Dall'esame di queste curve risulta anzitutto come tutti e tre i cloruri pre-

sentano una banda di assorbimento selettivo nel medio ultravioletto, un forte assorbimento generale verso l'ultravioletto estremo e, fra queste due regioni di maggiore opacità, un largo ma ben distinto minimo. Le bande di assorbimento selettivo sono assai nette pei cloruri di calcio e bario, mentre debole e sfumata risulta quella del cloruro di stronzio. I massimi di queste tre bande, contrariamente ai risultati già citati di

Getman, non si trovano alla medesima lunghezza d'onda, ma si spostano verso l'ultravioletto estremo coll'aumentare del peso atomico del metallo alcalino-terroso. Le loro lunghezze d'onda sono infatti: calcio $\lambda = 2715$ Å, stronzio 2665 Å, bario 2624 Å. Anche i tre minimi si spostano nello stesso senso, sebbene con minore regolarità, trovandosi a $\lambda = 2579$ Å pel calcio, a 2550 Å per lo stronzio ed a 2359 Å pel bario.

Relativamente ai coefficienti di assorbimento molecolare possiamo osservare come quelli dei cloruri di calcio e di stronzio siano dello stesso ordine di grandezza ed un po' minori pel cloruro di calcio, fuorchè nell'estremo ultravioletto; il cloruro di bario presenta, invece, un assorbimento marcatamente più intenso. Ciò nonostante anche quest'ultimo assorbe assai poco; infatti nelle regioni studiate i suoi coefficienti di assorbimento molecolare risultano alquanto inferiori all'unità. Questi coefficienti sono assai piccoli se si confrontano con quelli di molti altri sali inorganici, che possono arrivare nelle stesse regioni anche a varie migliaia di unità.

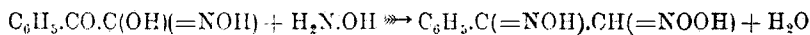
Nell'esecuzione delle presenti ricerche venni validamente aiutato dalla Signorina Dr. Dorota Goldstein, alla quale porgo qui i più vivi ringraziamenti.

Padova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

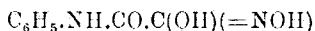
GASTALDI C. — Sulle ossime dell'acido benzoilformidrossammico. - Nota XIV.

Sulla esistenza delle due ossime dell'acido benzoilformidrossammico ([1]) $C_6H_5.C(=NOH).C(OH)(=NOH)$ ora non c'è discussione ([2]); l'unica divergenza sorta dalle ricerche di Ponzio riguarda la struttura della così detta forma α, che io considero stereoisomera della forma β, mentre Ponzio preferisce assegnarle la struttura di un acido nitronico $C_6H_5.C(=NOH).CH(=NOOH)$. Io ho preso attentamente in esame quanto Ponzio ha esposto al riguardo, e quanto ha riferito Wieland sulle relazioni fra nitroderivati primari, acidi nitronici, acidi idrossammici e ossidi dei nitrili nel bel lavoro sulla polimerizzazione dell'acido fulminico ([3]), malgrado ciò non ritengo di modificare la mia opinione al riguardo della struttura di detta ossima per le seguenti ragioni:

L'ossima, forma α, è il prodotto fondamentale della ossimazione dell'acido benzoilformidrossammico ([4]). Io ho determinato di alcune preparazioni, il quantitativo di forma α che risulta nella reazione separandola sotto forma del composto colla o-fenilendiammina ([5]) ed ho avuto delle percentuali oscillanti fra il 93 e il 97 %. D'altra parte mi pare assai poco probabile che una reazione così semplice come un'ossimazione, possa provocare l'isomerizzazione di un acido idrossammico in un acido nitronico

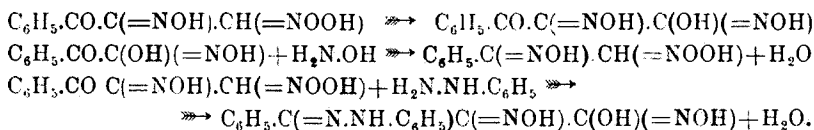
$$C_6H_5.CO.C(OH)(=NOH) + H_2N.OH \rightarrow C_6H_5.C(=NOH).CH(=NOOH) + H_2O$$

isomerizzazione che richiede una migrazione dell'atomo di ossigeno dal carbonio all'azoto.

La formazione dell'anilide dell'acido ossalidrossammico

$$C_6H_5.NH.CO.C(OH)(=NOH)$$

([1]) Questa Gazzetta, 54, 224 (1924); 55, 205 (1925). ([2]) Questa Gazzetta, 56, 496 (1926). ([3]) Ann. 444, 7 (1925). ([4]) Questa Gazzetta, 55, 205 (1925). ([5]) Questa Gazzetta, 55, 203-221 (1925).

per azione del pentacloruro di fosforo sulla forma α, e il diverso comportamento della forma β verso lo stesso reattivo ([6]) avvalora la struttura da me assegnata alla forma α.

Uniformandosi a quanto ritiene Ponzio, apparirebbe poco convincente anche il comportamento dell'acido benzoilformidrossammico $C_6H_5.CO.C(OH)(=NOH)$ verso l'idrossilammina, confrontate con quello dell'acido benzoilmetazonico $C_6H_5.CO.C(=NOH).C(NOOH)$ verso la fenilidrazina. Infatti nel primo caso bisognerebbe ammettere una isomerizzazione dell'acido idrossammico nell'acido nitronico $C_6H_5.CO.C(OH)(=NOH) \twoheadrightarrow$ $\twoheadrightarrow C_6H_5.CO.CH(=NOOH)$; e nel secondo caso una isomerizzazione dell'acido nitronico nell'acido idrossammico([7]):

$$C_6H_5.CO.C(=NOH).CH(=NOOH) \twoheadrightarrow C_6H_5.CO.C(=NOH).C(OH)(=NOH)$$
$$C_6H_5.CO.C(OH)(=NOH)+H_2N.OH \twoheadrightarrow C_6H_5.C(=NOH).CH(=NOOH)+H_2O$$
$$C_6H_5.CO\ C(=NOH).CH(=NOOH)+H_2N.NH.C_6H_5 \twoheadrightarrow$$
$$\twoheadrightarrow C_6H_5.C(=N.NH.C_6H_5)C(=NOH).C(OH)(=NOH)+H_2O.$$

Per queste ragioni io ritengo che la struttura da me assegnata all'ossima dell'acido benzoilformidrossammico forma α, $C_6H_5.C(=NOH).C(OH)(=NOH)$ sia esatta, per lo meno essa non contrasta con nessun dato sperimentale fino ad ora acquisito. E, sulla questione esposta, per mio conto, intendo di non ritornare.

Sassari. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

CRIPPA G. B. e CASTELLI P. — **Condensazione del nitrobenzolo con l'o-fenilendiamina.**

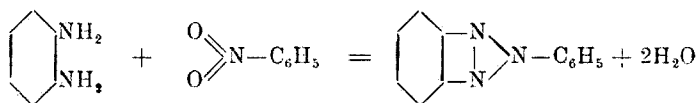
La capacità del nitrobenzolo di reagire direttamente con le diamine aromatiche, messa in luce studiando le trasformazioni che subisce la p-fenilendiamina in soluzione nitrobenzolica sottoposta a prolungata ebollizione ([1]) si mostra particolarmente interessante nel caso dell'o fenilendiammina per la posizione orto occupata dagli aminogruppi la quale, come è noto, rende attuabili quelle condensazioni che hanno effetto con chiusura di nucleo.

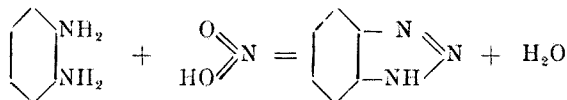
([6]) Questa Gazzetta, **56**, 555-556 (1926). ([7]) Questa Gazzetta, **56**, 737 (1926).

([1]) *Crippa G. B.* Questa Gazzetta **57**, 15 (1927).

Al gruppo delle menzionate ortocondensazioni diaminiche è da ascrivere la reazione di cui è oggetto la presente nota.

Mentre la p-fenilendiamina si condensa col nitrobenzolo in p-aminoazobenzolo ([2]), l'o-fenilendiamina dà luogo nelle stesse condizioni ([3]), al 2-N-fenil-1,2,3-benzotriazolo, e l'o-aminoazobenzolo, la cui formazione è correlativa a quella dell'isomero para, si riscontra in quantità esigue. Tale differenza sul modo di comportarsi delle due diamine dipende dal fatto che nel primo caso partecipa alla condensazione uno solo dei gruppi aminici, mentre nel secondo caso, entrando in funzione entrambi, si forma di preferenza il triazolo secondo l'equazione:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + O_2N-C_6H_5 = C_6H_4\left<\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right>N-C_6H_5 + 2H_2O$$

Questa reazione, che permette di passare dall'o-diamina ad un prodotto di condensazione in cui figura l'anello pentatomico eterociclico a tre atomi di azoto, presenta analogia con la sintesi dell'azimidobenzolo ([4]) per condensazione dell'o-fenilendiammina con l'acido nitroso:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + \begin{matrix}O\\HO\end{matrix}>N = C_6H_4\left<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}\right>N + H_2O$$

e si può comparare anche alla preparazione dello stesso azimidobenzolo ottenuta facendo reagire l'o-fenilendiammina con acido p-diazobenzol-solfonico ([5]).

Il triazolo si separa dall'aminoazocomposto per cristallizzazione dall'alcool e per opportuna diluizione delle acque madri alcooliche da cui ne precipita una seconda porzione meno pura: cristallizzato da diversi solventi fonde a 109,5.

trov. %: C 73,61; H 4,80; N 21,67.
per $C_{12}H_9N_3$ calc. : 73,84; 4,61; 21,54.

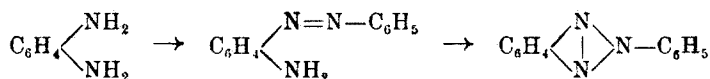
A maggior conferma della natura del corpo, individuata in base alla corrispondenza coi dati della letteratura ([6]) e ai risultati dell'analisi,

([2]) *Crippa G. B.* Questa Gazzetta, 57, 15 (1927). ([3]) Tali condizioni sono descritte nella nota sopra citata, alla quale si rimanda il lettore per ciò che riguarda il modo di far agire il nitrobenzolo sulle diamine in genere. ([4]) ***A. Landeburg***, Ber. 9. 222 (1876). ([5]) *P. Griess*, Ber. 15, 2195 (1882). ([6]) ***L. Gattermann* e *G. Wichmann***, Ber. 21. 1635 (1888); *F. H. Witt*, Ber. 45 2382 (1912).

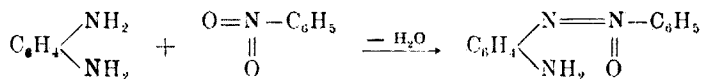
abbiamo preparato l'N-fenilbenzotriazolo secondo il metodo di Witt (loco citato) e ne abbiamo riscontrata l'identità.

L'o-aminoazobenzolo che si ricava dalle acque idroalcooliche da cui si è preparato il triazolo e che si ottiene puro in grossi cristalli tabulari di color rosso arancio che fondono a 59°, è stato caratterizzato preparandone l'acetilderivato (p. f. 126°) e il benzoilderivato (p. f. 122), identico, quest'ultimo, al corpo che si ottiene per condensazione dell'o-benzoilfenilendiamina con nitroso benzolo.

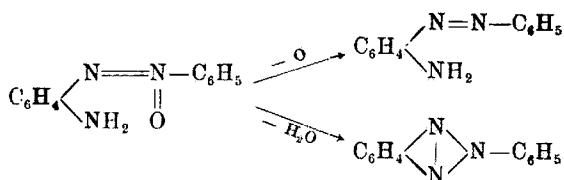
Per quanto riguarda il meccanismo della trasformazione le due ipotesi prospettate nella nota precedente [1] sono applicabili al caso in discorso e ci rendono ragione sia della presenza dell'o-aminoazoderivato, sia della formazione del triazolo; infatti secondo l'una di esse si può pensare che il nitrobenzolo si riduca in un primo tempo a nitrosobenzolo il quale si condensi poi con la diamina in aminoazobenzolo dando luogo in seguito al triazolo:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=}N{-}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle N{-}C_6H_5$$

Ora ammettere che l'o-aminoazobenzolo abbia a trasformarsi, nelle date condizioni, in triazolo è supposizione conforme all'esperienza: infatti abbiamo constatato che per semplice ebollizione di una soluzione di o-aminoazobenzolo in nitrobenzolo si perviene al fenilbenzotriazolo; questa reazione è dovuta all'azione del calore e, come da esperienza, ha luogo, sebbene con decorso più lento, secondo il processo per cui gli o-aminoarilazocomposti si trasformano in triazoli in presenza di polvere di rame che funziona da catalizzatore [7].

L'altra interpretazione, in base alla quale in un primo tempo si formerebbe l'aminoazossiderivato, spiega la formazione dei due prodotti di condensazione secondo un processo simultaneo. Nella prima fase la reazione decorrerebbe secondo lo schema:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}O{=}N{-}C_6H_5\\ \| \\ O\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=\!=}N{-}C_6H_5\\NH_2\quad \overset{\|}{O}\end{matrix}\right.$$

L'azossiderivato (che non fu possibile isolare fra i prodotti della reazione) si trasformerebbe nella fase successiva secondo due modi distinti:

[6] Questa Gazzetta 55, 706 (1925).

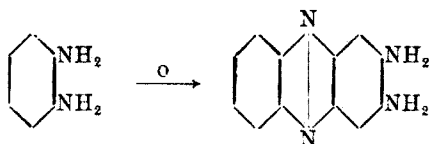
$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N{=\!=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}-C_6H_5\\ NH_2\end{matrix}\right. \begin{matrix}\xrightarrow{-O} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N=N-C_6H_5\\ NH_2\end{matrix}\right.\\[2ex] \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}\right\rangle N-C_6H_5\end{matrix}$$

dove prevale la velocità di disidratazione su quella di riduzione.

L'azione riducente si può ritenere esercitata dalla porzione di o-fenilendiamina che non ha preso parte alla condensazione e che tende ad ossidarsi a spese dei corpi presenti nel sistema e atti a fornirgliene il mezzo; la disidratazione fa riscontro a quella descritta da Cusmano (8) il quale è pervenuto ad avere il fenilbenzotriazolo, accanto al prodotto della trasposizione di Wallach, trattando l'o-aminoazossibenzolo con acido solforico.

La condensazione dell'o fenilendiammina col nitrobenzolo, se non è da considerarsi metodo pratico di preparazione del 2-N-fenil-1,2,3 benzotriazolo, perchè la resa in triazolo oscilla intorno al 10-15 $^0/_0$ e la sua estrazione è piuttosto lenta, ci pare tuttavia degna di rilievo sia perchè viene ad aggiungere una nuova reazione di o-condensazione delle diamine a quelle già note, sia, principalmente, perchè conferma la reattività del nitrogruppo aderente al nucleo aromatico, sulla cui portata e applicazioni speriamo recare altro contributo.

Per ciò che concerne gli altri corpi che si formano nella reazione, abbiamo ricercato con esito negativo l'o-azoanilina che avrebbe dovuto far riscontro alla p-azoanilina isolata nel caso della p-fenilendiamina da cui proviene per ossidazione bimolecolare. L'assenza del 2-2'-aminoazobenzolo è spiegabile se si tien conto che l'ossidazione dell'o-fenilendiamina conduce alla formazione del nucleo fenazinico (9). Ora abbiamo potuto separare dalla massa bruna che rimane dopo l'estrazione dell'o-aminoazobenzolo e del fenilbenzotriazolo e che costituisce evidentemente il risultato di ossidazioni e condensazioni polucleari, due sostanze di proprietà basiche, nessuna delle quali però presenta i caratteri corrispondenti alla 2-3-diamino 9-10-fenazina che si dovrebbe avere per ossidazione dell'o-fenilendiammina:

(8) Questa Gazzetta 51, 71 (1921). (9) *P. Griess*, J. prakt. chem. **23**, 144 (1871), *K Salkowski*, Ann. 173, 60 (1874); *O. Fischer* e *E. Hepp*, Ber. **22**, 355 (1889).

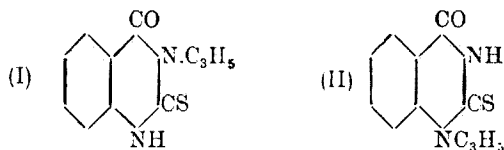
$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \xrightarrow{\text{O}} \text{(diamminofenazina)}$$

Probabilmente la ossidazione, che ha luogo secondo la reazione precedente, è accompagnata da condensazioni col nitrobenzolo. A chiarire la questione intendiamo condurre ulteriori ricerche.

Pavia. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Maggio 1927.

ROSSI O. — Sulla condensazione dell'acido antranilico con l'isosolfocianato di allile.

Pawlewski ([1]), facendo reagire direttamente a caldo l'acido ortoamminobenzoico con isosolfocianato di allile, ha ottenuto una sostanza che, avendo un punto di fusione diverso, ma una composizione uguale a quella del composto preparato per condensazione dell'alliltiourea con acido antranilico e precisamente della 3-allil-2-tio-4 cheto-tetraidrochinazolina (I), fu da lui ritenuta la 1-allil-2-tio-4 chetotetraidrochinazolina (II).

Per ammettere ciò, occorre supporre che, durante la reazione fra acido antranilico e allilsenfolo, l'allile si trasponga dall'azoto in posizione *3* all'azoto in posizione *1*:

(I) CO, $N.C_3H_5$, CS, NH (II) CO, NH, CS, NC_3H_5

Da quanto mi consta la trasposizione ammessa dal Pawlewski nel caso dell'alliltiochetotetraidrochinazolina sarebbe l'unico esempio con-

([1]) Ber. 39, 1732.

statato nelle reazioni che conducono a questi composti chinazolinici. Infatti in tutti i casi, sia condensando l'acido antranilico con monoalchil- o monoariluree o tiouree, sia condensando il tolilsenfolo con acido ortoamminobenzoico, si sono ottenute o alchil- o aril dicheto- o alchil- o aril-tiochetotetraidrochinazoline aventi costantemente l'alchile o l'arile unito all'azoto in posizione 3.

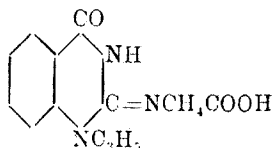
Vediamo pertanto se è possibile dare un'altra spiegazione alla isomeria constatata dal Pawlewski.

Io facendo reagire a caldo direttamente acido antranilico con allilsenfolo, ottenni fin dal 1914 ([2]) una sostanza priva di zolfo, che venne da me cristallizzata dal nitrobenzolo e fu ritenuta a torto come la dianilide dell'acido nitroftalico perchè, per caso, corrispondevano i risultati analitici, il punto di fusione e, qualitativamento, il fatto che, per trattamento con acido acetico e polvere di ferro, dava origine ad una sostanza fondente a 185°-187° e supposta come amminoftalanile che fonde appunto a 185°-187° e che si ottiene dalla dianilide dell'acido nitroftalico con acido acetico e polvere di ferro.

Il servizio di guerra mi impedì di riesaminare questa reazione che mi aveva sempre poco convinto. Lo studio è stato ora da me ripreso e, per escludere una eventuale entrata in reazione del nitrobenzolo usato per far cristallizzare la sostanza, ho preso in esame il prodotto ottenuto direttamente nella reazione e non ricristallizzato da questo solvente.

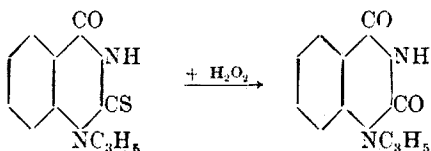
La sostanza cristallina purificata per prolungati lavaggi con etere fonde a 211-212°. All'analisi dimostra possedere la composizione: $C_{18}H_{15}N_3O_3$. Non possiede nè carbossili liberi, nè gruppi NH_2.

Si deve quindi senz'altro escludere la costituzione seguente e che è la prima che si potrebbe logicamente supporre immaginando che il prodotto da me ottenuto fosse dovuto ad una ulteriore azione dell'acido antranilico sulla 1-allil-2 tio-4-chetotetraidrochinazolina di Pawlewski:

CO
NH
$C=NCH_4COOH$
NC_3H_5

La sostanza in questione trattata per lungo tempo con acido cloridrico a caldo dà origine, oltrechè ad acido antranilico, ad un composto

([2]) Questa Gazzetta, 44, II, 267.

avente la formula bruta $C_{11}H_{12}O_3N_2$ e ad un altro corrispondente e per il punto di fusione e per i risultati analitici e per le altre proprietà al prodotto ottenuto dal Pawlewski per trattamento con acqua ossigenata in ambiente alcalino della supposta 1-allil-2 tio-4-chetotetraidrochinazolina e cioè alla corrispondente 1-allil 2-4-dichetotetraidrochinazolina:

CO NH CS NC_3H_5 $\xrightarrow{+H_2O_2}$ CO NH CO NC_3H_5

La sostanza da me preparata facendo bollire una soluzione di acido antranilico in allilsenfolo, trattata con soluzione di idrato di potassio all'ebollizione per circa 1 ora, dà origine ad un isomero della supposta 1-allil-2-4-dichetotetraidrochinazolina diverso dalla 3-allil-2 4-dichetotetraidrochinazolina, privo di un punto di fusione ben netto, sostanza che facilmente svolge per un breve momento, a differenza di quella ottenuta mediante acido cloridrico, quando sia fatta bollire con idrato di potassio o di sodio, odore manifesto di allilisocianato. Tale odore si ottiene anche quando si faccia bollire con soluzione di idrato di sodio o di potassio la sostanza primitiva.

Tre sostanze si ottengono dunque, oltre all'acido antranilico, per saponificazione cloridrica e alcalina del prodotto di condensazione fra allilsenfolo e acido antranilico e, precisamente, due dalla saponificazione cloridrica (il prodotto di Pawlewski ed un'altro che ha una molecola di acqua in più) ed una dalla saponificazione alcalina (un isomero del prodotto di Pawlewski).

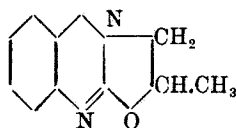
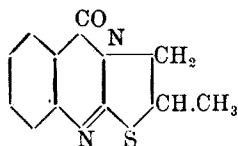
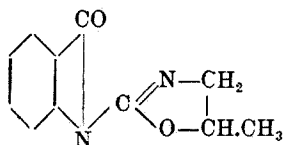
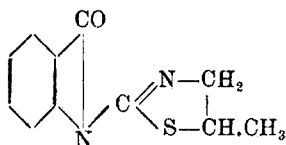
Vediamo ora come si possono spiegare questi fatti: La supposta 1-allil-2-tio 4-chetotetraidrochinazolina e la corrispondente 1-allil-2-4-dichetotetraidrochinazolina possono essere invece una pseudotiourea ed una pseudourea cicliche.

Infatti, solo usando l'allilsenfolo, Pawlewski ha ottenuto la supposta trasposizione dell'allile, che non è avvenuta quando esperimentò con il tolilsenfolo ed è noto come la trasposizione da forma ureica a pseudoureica avviene con facilità per le uree e tiouree sostituite con alchili non saturi.

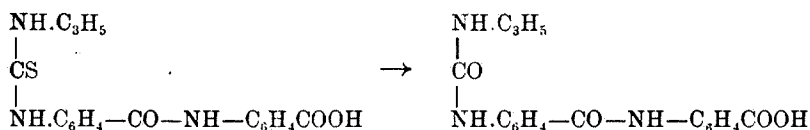
Il modo con cui Pawlewski ha ottenuto la condensazione può essere in appoggio a questa mia ipotesi: le supposte 1-allil-2-tio-4-chetotetraidrochinazolina e 1-allil-2-4 dichetotetraidrochinazolina di Pawlewski potrebbero invece possedere la costituzione seguente:

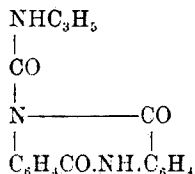
CO N CH_2 $CH.CH_3$ N S   N CH_2 $CH.CH_3$ N O

oppure questa:

CO N—CH_2 C S—$CH.CH_3$ N   CO N—CH_2 C O—$CH.CH_3$ N

Ciò supposto si può ricavare facilmente la formola di costituzione del composto da me ottenuto e quella delle sostanze ricavate dalla saponificazione acida e alcalina, non solo, ma spiegare l'isomeria trovata.

Si può pertanto ammettere che, facendo bollire, come ho fatto, per 10′ una soluzione di acido antranilico in allilsenfolo si ottenga in un primo luogo l'unione di due molecole di acido antranilico con eliminazione di una molecola d'acqua, indi la formazione di una tiourea e la trasformazione di questa in una urea:

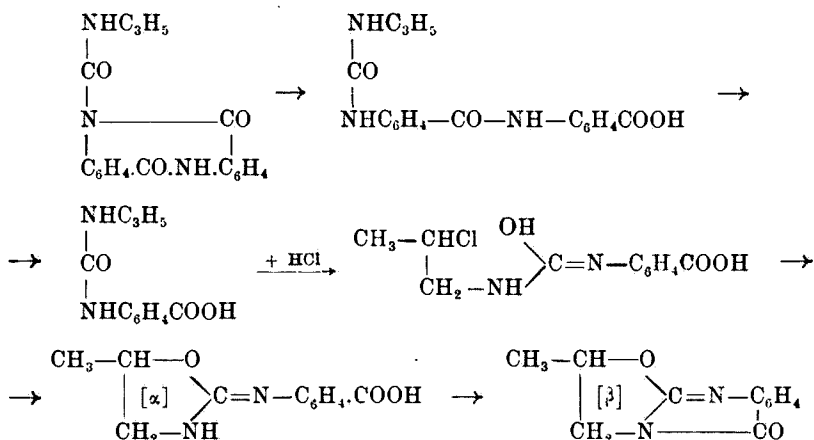
$$\begin{array}{l} NH.C_3H_5 \\ | \\ CS \\ | \\ NH.C_6H_4-CO-NH-C_6H_4COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} NH.C_3H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ NH.C_6H_4-CO-NH-C_6H_4COOH \end{array}$$

che perderebbe poi una molecola di acqua a spese di un atomo di idrogeno di un gruppo NH e dell'ossidrile del carbossile per dare origine al composto da me ottenuto e che avrebbe di conseguenza la formula seguente:

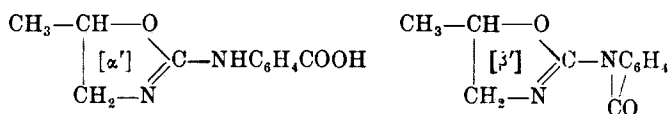
$$\begin{array}{l} NHC_3H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ N \text{———} CO \\ | \qquad\quad\; | \\ C_6H_4CO.NH.C_6H_4 \end{array}$$

privo, come è stato constatato, di carbossili liberi e di gruppi NH_2.

Per saponificazione acida si elimina una molecola di acido antranilico e l'acido cloridrico provoca la trasposizione alla forma pseudoureica ottenendosi il prodotto isolato $C_{11}H_{12}O_3N_2$ [α] che, infine, per perdita di una molecola d'acqua, dà il prodotto di Pawlewski [β]:

```
NHC3H5                       NHC3H5
|                            |
CO                           CO
|                     →      |                                  →
N-------------CO             NHC6H4—CO—NH—C6H4COOH
|             |
C6H4.CO.NH.C6H4
```

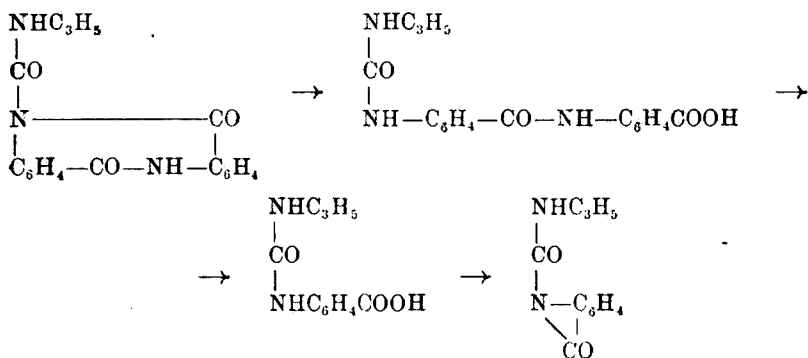
```
   NHC3H5
   |                  CH3—CHCl   OH
→  CO      + HCl →    |            \C=N—C6H4COOH   →
   |                  CH2—NH      /
   NHC6H4COOH
```

```
    CH3—CH—O                            CH3—CH—O
→       | [α]  \C=N—C6H4.COOH    →          | [β]  \C=N—C6H4
        |      /                            |      /       |
        CH2—NH                              CH2—N----------CO
```

che potrebbero avere anche la costituzione α' e β':

```
CH3—CH—O                           CH3—CH—O
    | [α']  \C—NHC6H4COOH              | [β']  \C—NC6H4
    |       //                         |       //   |/
    CH2—N                              CH2—N        CO
```

Il prodotto ottenuto invece per saponificazione alcalina e isomero delle sostanze [β] [β'], potrebbe essere una urea come lo dimostrerebbe il modo con cui è stato ottenuto, la mancata azione dell'acido cloridrico e la facile parziale decomposizione per azione degli alcali, a somiglianza di quanto avviene per il prodotto di partenza, in allilisocianato.

Il meccanismo di produzione della sostanza è lo stesso come per il caso dell'acido cloridrico, solo mancherebbe la trasposizione a pseudourea:

```
NHC3H5                             NHC3H5
|                                  |
CO                                 CO
|                           →      |                                →
N---------------CO                 NH—C6H4—CO—NH—C6H4COOH
|               |
C6H4—CO—NH—C6H4

                  NHC3H5              NHC3H5
                  |                   |
                  CO                  CO
            →     |             →     |
                  NHC6H4COOH          N—C6H4
                                       \  |
                                        CO
```

Queste ricerche ad ogni modo verranno continuate per confermare od eventualmente modificare le mie supposizioni.

PARTE SPERIMENTALE.

In un pallone è stato posto dell'acido antranilico con circa 5 volte il proprio peso di allilsenfolo. Il tutto venne riscaldato in apparecchio a ricadere e all'ebollizione. Si manifestò subito una reazione vivacissima durante la quale si svolsero grandi quantità di idrogeno solforato. Si cessò il riscaldamento dopo 10'.

Per raffreddamento la soluzione, che prima era limpida, si rapprese in una massa cristallina. Si aggiunse nel pallone molto etere per sciogliere l'allilsenfolo e l'acido antranilico che non avevano reagito, poi si filtrò alla pompa.

La sostanza cristallina, separata, venne posta in un pallone, trattata con etere e filtrata di nuovo. Fu lavata più volte con etere fino a che scomparve l'odore di allilsenfolo. Si ebbe così una sostanza cristallizzata in fili setacei bianchi che venne seccata nel vuoto su acido solforico.

La sostaza fondeva a 211-212°.

Era insolubile in acqua fredda e bollente, insolubile in etere, alquanto solubile in alcool bollente.

Si scioglieva in acido acetico glaciale bollente, e, purchè l'azione di quest'ultimo non si prolungasse, ricristallizzava per raffreddamento.

Non si scioglieva in soluzione di carbonato di sodio.

Non si diazotava con acido nitroso.

Trattata con idrato di potassio o di sodio all'ebollizione passava, dopo un certo tempo, in soluzione e questa manifestava evidentissimo, per breve tempo, l'odore di isocianato di allile.

All'analisi dette i seguenti risultati:

trovato %: C 67,14; H 5,20; N 13,18.

calcolato per $C_{18}H_{15}N_3O_3$: 67,28; 4,67; 13,08.

Prodotto ottenuto per azione dell'acido cloridrico. — La sostanza primitiva venne posta in un pallone assieme ad acido cloridrico (acido cloridrico concentrato una parte, acqua una parte) e fatta bollire a lungo. Parte della sostanza passò in soluzione e parte rimase indisciolta. Dopo circa un'ora di ebollizione si aggiunse nel pallone dell'acido cloridrico concentrato, si fece ancora bollire, si aggiunse di nuovo dell'acido cloridrico concentrato e così via fino ad avere ottenuto che tutta la sostanza passasse in soluzione.

Si aggiunse allora ammoniaca leggermente in eccesso, si neutralizzò perfettamente con acido acetico e si lasciò raffreddare.

Si separò un prodotto cristallino bianco che venne fatto più volte ricristallizzare dall'alcool acquoso e che, infine, separato e seccato nel vuoto dimostrò di avere un punto di fusione di 185-186°.

Tale sostanza era solubile in alcool anche freddo, insolubile in acqua, solubile in idrato di potassio e di sodio. La soluzione alcalina manifestava per diluizione una fluorescenza viola.

La sostanza, sia trattata con acido cloridrico, sia con idrato di potassio, non svolgeva odore di allilisocianato.

All'analisi dette i seguenti risultati:

calcolato per $C_{11}H_{10}N_2O_2$: 65,34; 4,95; 13,86.

trovato %: C 64,57; H 5,59; N 13,86.

Il liquido neutro, da cui venne separata questa sostanza, venne acidificato con acido acetico, posto in imbuto a separazione e trattato con etere. Si separò l'etere e, per evaporazione di quest'ultimo, si ottennero dei cristalli che furono decolorati con carbone animale e fatti cristallizzare dall'acqua bollente.

La sostanza cristallizzata in aghi manifestava tutti i caratteri dell'acido antranilico. Il suo punto di fusione era di 144-145° uguale a quello dell'acido o amminobenzoico.

Altro prodotto ottenuto per trattamento con acido cloridrico. — Si procedette come detto sopra, ma non si neutralizzò il liquido con ammoniaca.

Per raffreddamento si ottenne una sostanza cristallina bianca che, cristallizzata dall'alcool acquoso, dimostrò possedere cloro.

Fu allora sciolta in alcool e la soluzione venne trattata con poca ammoniaca e poi con acqua. Si ebbe una piccola quantità di una sostanza bianca cristallina fondente a 180° e che venne fatta cristallizzare per altre due volte.

La sostanza così purificata fondeva a 180° era solubile in alcool ed in idrati alcalini. Seccata su acido solforico nel vuoto dette all'analisi i seguenti risultati:

trov. %: C 60,20; H 5,25.

per $C_{11}H_{12}N_2O_3$ calc. : 60,00; 5,45.

Prodotto ottenuto per trattamento con idrato di potassio. — La sostanza primitiva venne posta in un pallone assieme ad una soluzione di idrato di potassio al 10 % e fatta bollire per circa un'ora. Si ottenne una soluzione limpida che venne addizionata di acido acetico glaciale fino a neutralizzazione.

Si separò un precipitato bianco cristallino che venne purificato fa-

cendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito e sino a che non lasciava, calcinato su lamina di platino, il più piccolo residuo.

Ottenuto ciò si cristallizzò di nuovo il prodotto dall'alcool diluito, si separò e si seccò nel vuoto su acido solforico. La sostanza ottenuta era solubile in alcool, insolubile in acqua fredda, appena un poco in acqua bollente. Trattata con alcali all'ebollizione dava un liquido giallognolo avente odore di isocianato di allile. La soluzione alcalina diluita non manifestava evidente fluorescenza.

La sostanza non aveva un punto di fusione ben netto. In parte fondeva decomponendosi a 172-174°. Il residuo fondeva poi a 194-198°.

Sottoposta all'analisi dette il seguente risultato:

calcolato per $C_{11}H_{10}N_2O_2$: 65,34; 4,95; 13,86.
trovato %: C 65,70; H 5,57; N 13,15.

Bologna. — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

PONZIO O. e DE PAOLINÌ I. — Ricerche sulle diossime. - (XLIII).

È noto che alcune diossime manifestano proprietà additive verso composti di varia natura, e che, per es., la gliossima H.C(:NOH).C(:NOH).H, la difenilgliossima C_6H_5.C(:NOH).(C:NOH).C_6H_5 p.f. 207°, e la β-naftochinondiossima $C_{10}H_6(NOH)_2$ possono addizionare fenilidrazina ([1]); che la dimetilgliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH).CH_3 e la difenilgliossima p.f. 207° possono addizionare glicole etilenico ([2]); che la gliossima, la metilgliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH).H, la dimetilgliossima e la metiletilgliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH).C_2H_5 possono addizionare antipirina e xantone ([3]), ecc.

Sulla natura dei composti di addizione delle diossime, i quali risultano per unione diretta dei costituenti e sono facilmente scindibili in questi ultimi, nulla però si conosce; e siccome l'argomento offre uno speciale interesse per le nostre ricerche, ci siamo proposti di studiarlo sotto il punto di vista strutturale onde portare qualche contributo alla soluzione di un problema finora trascurato dalla maggior parte degli Autori su citati. Per ragioni di opportunità tratteremo in questa Nota soltanto dei composti che abbiamo ottenuti per azione del bromo sulle idrossigliossime, i quali, pur avendo la proprietà di essere scindibili in idrossigliossime R.C(:NOH) C(:NOH).OH ed in α-ossiminoacidi R.C(:NOH).COOH, e comportandosi quindi come composti di addizione costituiti da una molecola di una idrossigliossima ed una molecola di un α-ossiminoacido [R.C(:NOH).C(:NOH).OH + R.C(:NOH).COOH], differiscono dai comuni composti molecolari sia perchè non si formano per unione diretta delle idrossigliossime cogli α-ossiminoacidi conosciuti allo stato libero, sia perchè, contenendo molti gruppi funzionali, hanno verso i reattivi un comportamento il quale ci ha permesso di stabilire con sicurezza la struttura della loro molecola.

Riferendoci al composto che risulta per azione del bromo sulla metilidrossigliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH ed avente la formola empirica $C_6H_{11}O_6N_3$, abbiamo anzitutto riconosciuto che in esso sono contenuti soltanto due ossiminogruppi >NOH, ciascuno dei quali è situato vicino ad un metile. Difatti può fornire un dibenzoilderivato che per

([1]) *Polonowski*, Ber. 21, 1821 (1883). ([2]) *Petrenko-Kristenko*, Ber. 33, 855 e 856 (1900). ([3]) *Semeria* e *Bocca*, Nota XXXIX, questa Gazzetta, 56, 746 (1926).

trattamento con anilina a freddo dà istantaneamente origine al benzoilderivato dell'anilide dell'acido α ossiminopropionico $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).CONHC_6H_5$ ed al 2-benzoilderivato della metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).OH$, proprietà la quale permette di considerarlo come una diossima della seguente formola $CH_3.C(:NOH).(C_2H_3O_4N).C(:NOH).CH_3$.

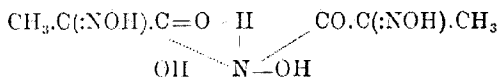
Detto composto, inoltre: 1) è scisso dalle basi forti in acido α-ossiminopropionico $CH_3.C(:NOH).COOH$ ed in metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$, e questa reazione è irreversibile, poichè l'acido α-ossiminopropionico e la metilidrossigliossima in tal modo risultanti non possono formare fra di loro alcun composto di addizione; 2) sciolto in acido acetico o formico anidri ha un peso molecolare circa metà di quello richiesto dalla suddetta formola, cioè subisce pel semplice fatto della soluzione in tali acidi una scissione analoga a quella provocata dalle basi, colla differenza che in questo caso la reazione è reversibile, e difatti per evaporazione dei solventi si può riottenere il composto primitivo.

L'acido α-ossiminopropionico capace di addizionare una molecola di metilidrossigliossima per dare origine al composto $CH_3.C(:NOH).(C_2H_3O_4N).C(:NOH).CH_3$ non è dunque l'ossiminoacido che si conosce alla stato libero, bensì un suo isomero, dal quale differisce: *a*) perchè possiede proprietà additive; *b*) perchè può esistere soltanto in soluzione acida ed è trasformato dalle basi forti nell'acido α-ossiminopropionico ordinario. Così pure la metilidrossigliossima che si addiziona all'α-ossiminoacido dotato di proprietà additive non è l'idrossigliossima conosciuta allo stato libero, ma un suo isomero, avente la struttura $CH_3.C(:NOH).CO.NHOH$ di una idrossilamina sostituita capace di esistere come tale soltanto in soluzione acida e trasformabile dalle basi forti nella metilidrossigliossima ordinaria.

Ora, ammettendo, come dimostreremo più avanti, che nell'acido α-ossiminopropionico avente proprietà additive le valenze secondarie del carbonile siano attive $CH_3.C(:NOH).\overset{\cdot}{C}{=}\overset{\cdot}{O}$, appare la possibilità che

$$\begin{array}{c} CH_3.C(:NOH).C{=}O \\ | \\ OH \end{array}$$

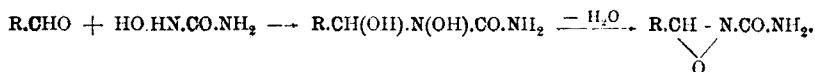
l'idrogeno e l'azoto iminici dell'idrossilamina sostituita $CH_3.C(:NOH).CO.NHOH$ si leghino rispettivamente all'ossigeno ed al carbonio carbonilici del suddetto ossiminoacido per dare origine ad un *composto molecolare* della seguente formola di struttura:

$$\begin{array}{lcl} CH_3.C(:NOH).C{=}O & H & CO.C(:NOH).CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \cdots & | & \diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad OH & \cdots N{-}OH & \end{array}$$

il quale è appunto la diossima $CH_3.C(:NOH).(C_2H_3O_4N).C(:NOH).CH_3$ da noi ottenuta. Quest'ultima deve, per conseguenza, esser considerata come il termine intermedio che precede la formazione del vero *composto di addizione* $CH_3.C(:NOH).C(OH)_2.N(OH).CO.C(:NOH).CH_3$ termine intermedio che, per contro, non si può isolare quando invece di una idrossilamina sostituita si fa reagire sull'acido α-ossiminopropionico dotato di proprietà additive l'idrossilamina, poichè in questo caso risulta senz'altro il composto di addizione diossidrilico $CH_3.C(:NOH).C(OH)_2$. NHOH dal quale per eliminazione di una molecola di acqua si passa poi alla metilidrossigliossima.

La struttura di idrossilamina sostituita $CH_3.C(:NOH).CO.NHOH$ (ossima della piruvilidrossilamina $CH_3.CO.CO.NHOH$) da noi adottata per la metilidrossigliossima che entra a far parte del composto molecolare trova conferma: 1) nel fatto che aggiungendo una goccia di cloruro ferrico alla soluzione del composto molecolare in acido acetico anidro (nel quale, come abbiamo già detto, esso è scisso nei suoi costituenti) non si ha subito la colorazione rosso-ciliegia data nelle identiche condizioni dalla metilidrossigliossima ordinaria $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$; 2) dal fatto che trattando la soluzione alcoolica del dibenzoilderivato del composto molecolare $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).(C_2H_3O_4N).C(:NOCOC_6H_5).CH_3$ con acetato ramico non si ha colorazione verde, nè si forma il sale ramico verde del 2 benzoilderivato della metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5)$. $C(:NOH).OH$, il quale invece si separa se precedentemente si è fatta bollire la soluzione, cioè se si è provocata l'isomerizzazione $CH_3.(:NOCOC_6H_5)$. $CO.NHOH \rightarrow CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).OH$ analoga a quella che l'isoidrossilurea di Francesconi e Parrozzani ([4]) subisce in idrossilurea $H_2N.CO.NHOH \rightarrow H_2N.C(:NOH).OH$ per semplice riscaldamento con alcool ([5]).

Tornando ora al composto molecolare $C_8H_{11}O_6N_3$ soggiungeremo che la formola di struttura da noi assegnatagli oltre ad accordarsi colle sue proprietà già accennate ne spiega anche: 1) il comportamento verso l'anilina, la quale dà origine all'anilide dell'acido α-ossiminopropionico $CH_3.C(:NOH).CO.NHC_6H_5$, anilide che è impossibile ottenere direttamente

([4]) Questa Gazzetta **31**, II, 334 (1901). ([5]) A questo proposito ricordiamo che secondo *Conduché*, [Ann. Chim. (8) **12**, 533 e **13**, 5 (1907)] l'isoidrossilurea può a differenza dell'idrossilurea, addizionarsi alle aldeidi:

$$R.CHO + HO.HN.CO.NH_2 \longrightarrow R.CH(OH).N(OH).CO.NH_2 \xrightarrow{-H_2O} R.\underset{\diagdown O \diagup}{CH - N}.CO.NH_2.$$

([6]) Questa Gazzetta **56**, 757 (1926).

dell'ossiminoacido conosciuto allo stato libero; 2) il comportamento verso l'idrossilamina, la quale dà origine a metilidrossigliossima; 3) la presenza di un solo atomo di idrogeno sostituibile con metalli, atomo di idrogeno che è sotto forma di ossidrile carbossilico, poichè il sale ramico del composto molecolare ha proprietà analoghe a quelle del sale ramico dell'acido α ossiminopropionico che sarà descritto da Aymaretto nella Nota XLIV.

Ciò premesso, anche la formazione del composto molecolare $C_6H_{11}O_6N_3$ per azione del bromo sulla metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ può essere interpretata senza difficoltà. Infatti, avendo già dimostrato nella Nota XL ([6]) che il bromo agendo sugli acidi idrossamici dà origine ai corrispondenti acidi carbossilici, previa isomerizzazione dei primi in idrossilamine sostituite $R\,C(:NOH).OH \longrightarrow R.CO.NHOH \longrightarrow R.COOH$, è logico ammettere che una reazione analoga avvenga colla metilidrossigliossima. Questa è dapprima isomerizzata dal bromo nell'idrossilamina sostituita dalla quale si origina poi l'acido α-ossiminopropionico dotato di proprietà additive $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH \longrightarrow CH_3.C(:NOH).CO.NHOH \longrightarrow CH_3.C(:NOH).COOH$, che si unisce immediatamente colla idrossilamina sostituita rimasta inalterata $CH_3.C(:NOH).COOH + CH_3.C(:NOH).CO.NHOH \longrightarrow CH_3.C(:NOH).(C_2H_3O_4N).C(:NOH).CH_3$ per formare il composto molecolare, il quale, essendo insolubile nell'acqua, si separa man mano che prende origine.

Secondo noi, anche i sali dei metalli alcalini delle idrossigliossime e degli acidi idrossamici, aventi rispettivamente le composizioni $R.C(:NOH).C(:NOH).OMe + R.C(:NOH).C(:NOH).OH$ ed $R.C(:NOH).OMe + R.C(:NOH).OH$ sono probabilmente composti molecolari di idrossigliossime e di acidi idrossamici dotati di proprietà additive e non conosciuti allo stato libero; però su questo argomento, che si collega con quanto fu detto nella Nota XXIV ([7]), ci riserviamo di tornare in altra occasione.

LXIV. **Composto molecolare** $CH_3.C(:NOH).(C_2H_3O_4N).C(:NOH).CH_3$. — Si separa puro e con un rendimento del 50 % ([8]) facendo gocciolare lentamente bromo in una soluzione al 7 % di metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ ([9]), raffreddata in ghiaccio, fino a debole co-

([7]) Questa Gazzetta 55, 311 (1925). ([8]) Un po' di idrossigliossima è trasformata dal bromo in anidride carbonica ed in una sostanza di colore celeste, solubile in acqua, che non ci fu possibile isolare. ([9]) La preparazione della metilidrossigliossima descritta nella Nota XXVI [questa Gazzetta 55, 456 (1925)] può essere resa meno costosa sostituendo una parte del potassio col sodio, cioè preparando dapprima l'idrossilamina da soluzione metilica di cloridrato di idrossilamina ed etilato di sodio, aggiungendo la soluzione etilica dell'α-ossiminopropionato di etile e dopo riposo di 6-8 ore la soluzione etilica di potassio. Anche operando in questo modo il sale potassico della metilidrossigliossima si forma in quantità quasi teorica.

lorazione gialla persistente. Cristallizzato dall'acetato di etile o dall'etere si presenta in lunghi aghi bianchi che si decompongono con vivo sviluppo gassoso a temperature comprese fra 122° e 135° a seconda del modo di riscaldamento.

È insolubile anche a caldo in cloroformio, benzene, ligroina; solubile a freddo in alcool ed in acetone; discretamente a caldo e poco a freddo in etere ed in acetato di etile. Si scioglie in traccia nell'acqua fredda con reazione acida; ed alquanto nell'acqua calda, dalla quale si può cristallizzare se non si prolunga troppo il riscaldamento, poichè questo ne provoca la scissione in metilidrossigliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH ed in acido α ossiminopropionico CH_3.C(:NOH).COOH, la quale avviene anche, ma con grande lentezza, alla temperatura ordinaria, come risulta dal fatto che la soluzione acquosa fredda del composto molecolare trattata con cloruro ferrico, inizialmente incolora, assume poco a poco una colorazione rossa sempre più intensa.

La criometria delle sue soluzioni diluite in acido acetico o formico anidri conduce ad un peso molecolare 119-123 (calc. per $C_6H_{11}O_6N_3$:221); svaporando i solventi nel vuoto si riottiene il composto primitivo. Così pure diluendo con acqua la soluzione nell'acido solforico concentrato del composto molecolare esso riprecipita inalterato.

a) Introdotto in idrossido di sodio diluito vi si scioglie istantaneamente con autoriscaldamento; acidificando il liquido con acido solforico, estraendo una volta con etere e svaporando il solvente si ha un residuo solido, che cristallizzato da una miscela di acetato di etile ed eteri di petrolio fornisce prismetti bianchi fusibili a 178° ed aventi tutte le proprietà dell'acido α-ossiminopropionico CH_3.C(:NOH).COOH.

trov. %: N 13,51;
per $C_3H_5O_3N$ calc. : 13,59.

Nella soluzione solforica rimane la metilidrossigliossima CH_3.(:NOH).C(:NOH).OH che si isola per trattamento con acetato di nichel ed idrossido di ammonio sotto forma di [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di ammonio $(C_6H_8O_6N_4Ni)(NH_4)_2$ cristallizzabile come tetraidrato in aghi rosso-aranciati.

b) Sciolto in alcool assoluto ed assoggettato a caldo all'azione di una corrente di acido cloridrico gassoso si trasforma in metilidrossigliossima CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH ed in α ossiminopropionato di etile CH_3.C(:NOH).$CO_2C_2H_5$. Infatti svaporando l'alcool e riscaldando il residuo con ligroina rimane indisciolta la metilidrossigliossima, la quale cristallizzata dall'acetato di etile si presenta in lunghi aghi fusibili a 156° con sviluppo gassoso; mentre dalla soluzione ligroinica si separa col raffreddamento l'α-ossiminopropionato di etile in aghi bianchi fusibili a 97°.

c) Sospeso in etere anidro e trattato con tetrossido di azoto si scioglie con sviluppo di anidride carbonica e formazione di acido etilnitrolico $CH_3.CH(N_2O_3)$ il quale è il prodotto dell'azione del tetrossido di azoto sull'acido α-ossiminopropionico ([10]) $CH_3.(:NOH).COOH$ risultante dalla scissione del composto molecolare. Agitando il liquido con idrossido di potassio al 10 %, acidificando, dopo lavatura con etere, la soluzione rosso-sangue con acido solforico diluito ed estraendo con etere si isola l'acido etilnitrolico, il quale cristallizzato dagli eteri di petrolio si presenta in lunghi aghi splendenti, di sapore dolce, fusibili a 93°, con decomposizione, e fornisce un benzoilderivato fusibile a 131° ([11]).

d) Sciolto in acido acetico glaciale e trattato con idrossilamina fornisce metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$. La reazione ha luogo aggiungendo ad una molecola del composto molecolare $C_6H_{11}O_6N_3$ sciolto in acido acetico glaciale, mezzo volume di soluzione satura di acetato sodico e quindi circa due molecole di cloridrato di idrossilamina. Dopo breve riposo si addiziona al liquido una soluzione acquosa di acetato ramico in quantità corrispondente a mezzo atomo di rame per il che si ha dapprima colorazione verde-oliva e quindi separazione di laminette verdi-brune a riflessi metallici costituite dal sale ramico della metilidrossigliossima, la quale, messa in libertà con acido solforico diluito, estratta con etere e cristallizzata dall'acetato di etile si presenta in aghi bianchi fusibili a 157° con decomposizione.

Che la metilidrossigliossima provenga dall'acido α-ossiminopropionico risultante dalla scissione del composto molecolare e che avendo proprietà additive può reagire coll'idrossilamina nel modo seguente: $CH_3.C(:NOH).COOH \xrightarrow{NH_2OH} CH_3.C(:NOH).C(OH)_2.NHOH \xrightarrow{-H_2O} CH_3.C(:NOH)CO.NHOH \rightarrow CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$, formandosi come prodotto intermedio dapprima un composto diossidrilico instabile e quindi l'idrossilamina sostituita che si isomerizza poi in metilidrossigliossima, è confermato dai seguenti fatti: 1) trattando con una soluzione acquosa titolata di acetato ramico al 10 % la soluzione di una molecola di composto molecolare in acido acetico glaciale addizionata di acetato sodico, essa si colora inizialmente in azzurro violetto per diventare verde quando circa mezzo atomo di rame è stato impiegato. Ciò dimostra che, essendo impedita, per la presenza dell'acetato sodico, la precipitazione del sale

([10]) Questa Gazzetta **33**, I, 508 (1903). ([11]) Al benzoilderivato dell'acido etilnitrolico fu attribuito da *V. Meyer*, (Ber. **27**, 1600 (1894) il punto di fusione 137°: il nostro prodotto fonde a 131° sia dopo cristallizzazione dall'alcool che dal toluene, come il benzoilderivato dell'acido etilnitrolico che avevamo ottenuto direttamente dall'acido α-ossiminopropionico (loc. cit.).

ramico del composto molecolare, si forma dapprima un sale ramico-sodico derivante da due molecole di un acido carbossilico e successivamente il sale ramico della metilidrossigliossima proveniente dall'isomerizzazione dell'idrossilamina sostituita; 2) trattando la soluzione di una molecola di composto molecolare in acido acetico glaciale con acetato sodico e con cloridrato di idrossilamina e quindi aggiungendo goccia a goccia la soluzione di acetato ramico compare immediatamente la colorazione verde del sale ramico della metilidrossigliossima perchè l'acido α ossiminopropionico dotato di proprietà additive è trasformato dall'idrossilamina in metilidrossigliossima; 3) trattando la soluzione di una molecola di composto molecolare in acido acetico glaciale con acetato sodico e con una quantità di acetato ramico corrispondente a meno di mezzo atomo di rame, p. es. ad un quarto di atomo, ed addizionando alla soluzione azzurro violetta risultante cloridrato di idrossilamina il liquido diventa verde per le ragioni suaccennate; 4) trattando una soluzione di quantità equimolecolari di acido α-ossiminopropionico ordinario e di metilidrossigliossima in acido acetico glaciale, con acetato sodico e quindi goccia a goccia con acetato ramico, il liquido diventa azzurro e quando si è impiegato circa mezzo atomo di rame il colore passa al verde, sia operando in assenza che in presenza di idrossilamina.

Come già abbiamo detto nella Nota XXXII ([12]) la metilidrossigliossima è trasformata dall'acido cloridrico in acido α-ossiminopropionico ed in idrossilamina $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH + H_2O \longrightarrow CH_3.C(:NOH).COOH + NH_2OH$; ma la reazione inversa non si può effettuare coll'acido α-ossiminopropionico conosciuto allo stato libero, e per ottenere la metilidrossigliossima bisogna ricorrere all'α-ossiminopropionato di etile $CH_3.C(:NOH).CO_2C_2H_5$, il quale deve perciò possedere proprietà additive come l'acido α-ossiminopropionico che prende origine dal nostro composto molecolare. A questo proposito si può osservare che le proprietà additive sono massime per l'acido α-ossiminopropionico che entra a costituire il composto molecolare, poichè è capace di addizionare sia l'idrossilamina che l'anilina; meno pronunziate per l'estere etilico dell'acido α-ossiminopropionico il quale può addizionare soltanto idrossilamina ([13]); nulle per l'acido α ossiminopropionico ordinario.

Sali. — Come già fu detto, nel composto molecolare $C_6H_{11}O_6N_3$ è presente un solo atomo di idrogeno sostituibile coi metalli e precisamente quello dell'ossidrile carbossilico della molecola dell'acido α-ossi-

([12]) Questa Gazzetta 56, 701 (1926). ([13]) Nota XXVI; preparazione della metilidrossigliossima dall'α-ossiminopropionato di etile (questa Gazzetta 55, 456 (1925).

minopropionico. Ciò risulta sia dal fatto che il sale di argento non si altera per ebollizione con acqua [14], sia dalle proprietà del sale ramico le quali sono simili a quelle dei sali complessi dell'acido α-ossiminopropionico che saranno descritti nella Nota XLIV.

Il *sale d'argento* $C_6H_{10}O_6N_3Ag$ si ottiene addizionando soluzione acquosa di nitrato d'argento alla soluzione alcoolica del composto molecolare ed è una polvere bianca microcristallina, che non si altera nè per esposizione alla luce, nè per ebollizione con acqua.

trov. %: Ag 32,60

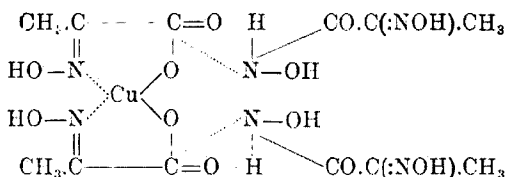
per $C_6H_{10}O_6N_3Ag$ calc. : 32,90.

Il *sale ramico* $(C_6H_{10}O_6N_3)_2Cu$ si separa in polvere microcristallina di colore celeste chiaro trattando la soluzione del composto in acido acetico glaciale con soluzione acquosa di acetato ramico al 10 %.

trov. %: Cu 12,75

per $C_{12}H_{20}O_{12}N_6Cu$ calc. : 12,62.

È pochissimo solubile in acqua; insolubile nei comuni solventi organici. Non è decomposto dall'acido solforico diluito; per contro si scioglie nell'idrossido di ammonio diluito con colorazione bleu-violetta la quale diventa rosso-bruna per addizione di cloridrato di idrossilamina a causa della formazione del [di-metilidrossigliossimo] cupriato di ammonio $(C_6H_8O_6N_4Cu)(NH_4)_2$ già descritto nella Nota XXVI [15]. Conseguentemente a quanto abbiamo detto sulla struttura del composto molecolare $C_6H_{11}O_6N_3$, la costituzione da assegnarsi al suo sale ramico è la seguente.

```
CH3.C ----- C=O   H      CO.C(:NOH).CH3
    ||       |     |    /
HO—N.       O     N—OH
      :Cu<
HO—N.       O     N—OH
    ||       |     |    \
CH3.C ----- C=O   H      CO.C(:NOH).CH3
```

Azione dell'anilina. — Riscaldando per qualche tempo a 100° il composto molecolare $CH_3.C(:NOH).(C_2H_3O_4N).C(:NOH).CH_3$ con anilina e versando la soluzione risultante in acido cloridrico diluito si separa l'anilide dell'acido α ossiminopropionico, mentre nella soluzione si può riscontrare la metilidrossigliossima trasformandola in [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di ammonio.

[14] La metilidrossigliossima riduce lentamente a freddo e rapidamente a caldo il nitrato d'argento. [15] Questa Gazzetta 55, 453 (1925).

L'*anilide dell'acido α-ossiminopropionico* $CH_3.C(:NOH).CO.NHC_6H_5$, non ancora conosciuta, cristallizza dall'acqua in lunghi aghi bianchi fusibili a 142°, e dal benzene in laminette fusibili a 144-145° senza decomposizione.

trov. %: N 15,58

per $C_9H_{10}O_2N_2$ calc. : 15,73.

È solubile a freddo in alcool, acetone, cloroformio; discretamente a caldo e meno a freddo in benzene; poco a caldo e pochissimo a freddo in acqua ed in ligroina; non molto in etere. Si scioglie senza colorazione nell'idrossido di sodio e riprecipita inalterata per aggiunta di acidi.

Non si forma direttamente per azione dell'anilina nè sull'acido α-ossiminopropionico nè sul rispettivo estere etilico, bensì ossimando l'anilide dell'acido piruvico, che abbiamo preparato facendo agire, secondo le indicazioni di Bischoff e Walden ([16]), il pentacloruro di fosforo sull'anilide dell'acido lattico $CH_3.CHOH.CONHC_6H_5$. Infatti riscaldando per mezz'ora l'anilide dell'acido piruvico sciolta in alcool con la quantità teorica di cloridrato di idrossilamina e di bicarbonato sodico e diluendo quindi con acqua, si ottengono laminette bianche fusibili a 142° ed identiche in tutte le loro proprietà col composto su descritto.

Per confermare che quest'ultimo è effettivamente l'anilide dell'acido α-ossiminopropionico, cioè per stabilire la posizione dell'ossiminogruppo, abbiamo trattato con bromo la sua soluzione in acido acetico glaciale: precipitò in tal modo una sostanza poco solubile a freddo e discretamente a caldo in benzene e cloroformio; solubile a freddo in alcool, etere, acetone; poco solubile a caldo e pochissimo a freddo in acqua e ligroina, e che cristallizzata dal benzene si presentò in aghetti bianchi fusibili a 206-208° con leggera decomposizione.

trov. %: N 10,77

per $C_9H_9O_2N_2Br$ calc. : 10,89.

Essa è la *p-bromo-anilide dell'acido α ossiminopropionico* $CH_3.C(:NOH).CONHC_6H_4Br$; infatti riscaldata con idrossido di sodio al 10 % fornì p-bromoanilina $Br.C_6H_4NH_2$ p. f. 63°; mentre dal liquido basico, per trattamento con acido solforico diluito, estrazione con etere e cristallizzazione da una miscela di acetato di etile ed eteri di petrolio, si potè isolare l'acido α-ossiminopropionico $CH_3.C(:NOH).COOH$ in prismetti bianchi fusibili a 178° con viva decomposizione.

Per azione dell'anidride acetica a freddo l'anilide dell'acido α-ossiminopropionico si trasforma nell'*acetilderivato* $CH_3.C(:NOCOCH_3).CONHC_6H_5$

([16]) Ann. 279, 74 (1894).

il quale cristallizza dagli eteri di petrolio come monoidrato in aghi splendenti fusibili a 95° senza decomposizione.

trov. %: N 11,69

per $C_{11}H_{12}O_3N_2 + H_2O$ calc. : 11,76.

Nel vuoto secco diventa lentamente anidro ed allora fonde a 77-78° senza decomposizione.

trov. %: N 12,72

per $C_{11}H_{12}O_3N_2$ calc. : 12,72.

È solubile a freddo in alcool, acetone, etere; facilmente solubile a caldo e meno a freddo in benzene e cloroformio; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in ligroina. È facilmente idrolizzato dall'idrossido di sodio.

Trattando con cloruro di benzoile l'anilide dell'acido α-ossiminopropionico sciolta in idrossido di sodio, se ne ottiene il *benzoilderivato* $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).CONHC_6H_5$ il quale cristallizza dall'alcool acquoso in aghi splendenti che fondono a 105-107° senza decomposizione e contengono una molecola di acqua di cristallizzazione che perdono lentamente nel vuoto secco fondendo anidri a 98-100°.

trov. %: H_2O 5,98; N 9,36

per $C_{16}H_{14}O_3N_2.H_2O$ calc. : 6,00; 9,33.

trov. %: N 9,90

per $C_{16}H_{14}O_3N_2$ calc. : 9,92.

È solubile a freddo in tutti i solventi, eccetto la ligroina dalla quale si può cristallizzare.

La formazione dell'anilide dell'acido α ossiminopropionico $CH_3.C(:NOH).CO\cdot NHC_6H_5$ dal composto molecolare $C_6H_{11}O_6N_3$ per azione dell'anilina e le proprietà dei suoi acilderivati si interpretano molto bene colla struttura da noi assegnata a detto composto. Infatti questo sciogliendosi nell'anilina si scinde nei suoi costituenti e l'acido α-ossiminopropionico dotato di proprietà additive si unisce tosto con una molecola di anilina formandosi come prodotto intermedio un derivato diossidrilico che successivamente perde una molecola di acqua dando origine all'anilide $CH_3.C(:NOH).COOH \xrightarrow{+C_6H_5NH_2} CH_3.C(:NOH).C(OH)_2.NH.C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} CH_3.C(:NOH).CO.NHC_6H_5$.

A conferma di questo modo di vedere stanno: 1) la proprietà dell'acetil- e del benzoilderivato dell'anilide dell'acido α-ossiminopropionico di cristallizzare dai solventi non anidri come monoidrati i quali avrebbero per conseguenza le formule diossidriliche, $CH_3.C(:NOCOCH_3).C(OH)_2NHC_6H_5$ e $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(OH)_2NHC_6H_5$; 2) l'impossibilità di poter ottenere direttamente la suddetta anilide dall'acido α-ossiminopropionico che esiste allo stato libero e che è privo di proprietà additive.

Azione del cloruro di benzoile. — Riscaldando per un'ora su bagno d'acqua bollente il composto molecolare $CH_3.C(:NOH).(C_2H_3O_4N).C(:NOH).CH_3$ con cloruro di benzoile, lavando il prodotto della reazione prima con benzene e poi ripetutamente con alcool, e quindi cristallizzandolo dal cloroformio per aggiunta di etere si ottiene il *dibenzoilderivato* $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).(C_2H_3O_4N).C(:NOCOC_6H_5).CH_3$ in minutissimi aghetti bianchi fusibili a 151° con decomposizione [17].

trov. %: N 9,82
per $C_{20}H_{19}O_8N_3$ calc. : 9,79.

È pochissimo solubile a freddo nell'alcool; discretamente solubile in benzene, acetone e cloroformio; quasi insolubile in etere ed in ligroina.

Sciolto in alcool non dà precipitato con nitrato di argento probabilmente perchè l'idrogeno carbossilico è legato per valenze secondarie al benzoile più vicino.

Riscaldato per breve tempo a 50-60° con anilina fornisce benzanilide $C_6H_5CO.NHC_6H_5$ p. f. 161-162° e l'anilide dell'acido α-ossiminopropionico $CH_3.C(:NOH).CONHC_6H_5$ precedentemente descritta, e che cristallizza dall'acqua in aghetti bianchi fusibili a 142-143°.

trov. %: N 15,65
per $C_9H_{10}O_2N_2$ calc. : 15,73.

Per contro se si tratta a freddo il dibenzoilderivato $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).(C_2H_3O_4N).C(:NOCOC_6H_5).CH_3$ colla quantità di anilina sufficiente per scioglierlo, esso si trasforma nel benzoilderivato dell'anilide dell'acido α-ossiminopropionico $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).CONHC_6H_5$ e nel 2-benzoilderivato della metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).OH$; reazione che si interpreta facilmente ammettendo che dapprima il dibenzoilderivato si scinda nei monobenzoilderivati dell'acido α ossiminopropionico e della metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).(C_2H_3O_4N).C(:NOCOC_6H_5).CH_3 \longrightarrow CH_3.C(:NOCOC_6H_5).COOH + CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).OH$ e che il benzoilderivato dell'acido α-ossiminopropionico così risultante, e dotato di proprietà additive, si unisca tosto con una molecola di anilina trasformandosi nel monoidrato del benzoilderivato dell'anilide dell'acido α-ossiminopropionico $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).COOH + C_6H_5NH_2 \longrightarrow CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(OH)_2.NHC_6H_5$. Infatti versando il prodotto della reazione in acqua acidulata con acido cloridrico i due benzoilderivati precipitano e si possono poi facilmente separare l'uno dall'altro mediante trat-

[17] Il prodotto che risulta dopo lavatura con alcool, e che è una polvere cristallina bianchissima, fonde a 162° con decomposizione.

tamento con etere il quale scioglie soltanto il primo, cosicchè svaporando la soluzione eterea e cristallizzando il residuo dall'alcool acquoso si ottengono aghi splendenti fusibili a 105-107° ed identici in tutte le loro proprietà col monoidrato del benzoilderivato dell'anilide dell'acido α-ossiminopropionico già descritto precedentemente.

trov. %: N 9,30
per $C_{10}H_{14}O_3N_2.H_2O$ calc. : 9,33.

Dopo il trattamento con etere rimane indisciolto il *2-benzoilderivato della metilidrossigliossima* $CH_3.C(:NOCOC_6H_5).C(:NOH).OH$ il quale cristallizzato prima dal cloroformio e quindi dal benzene si presenta in laminette splendenti fusibili a 122-123° con decomposizione.

trov. %: N 12,30
per $C_{10}H_{10}O_4N_2$ calc. : 12,61.

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo in benzene e cloroformio; solubile a freddo in alcool ed in acetone; pochissimo solubile anche a caldo in etere ed in ligroina.

Sciolto in alcool e trattato con cloruro ferrico dà una intensa colorazione rosso-ciliegia che non scompare per aggiunta di acido cloridrico; addizionando alla sua soluzione alcoolica una soluzione acquosa di acetato ramico si ha un precipitato verde scuro amorfo dal quale gli acidi minerali diluiti rimettono in libertà a freddo il benzoilderivato primitivo; trattato con idrossido di sodio al 10 % vi si scioglie immediatamente idrolizzandosi in acido benzoico ed in metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ riconosciuta come [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di ammonio $(C_6H_8O_6N_4Ni)(NH_4)_2$; riscaldato a 100° con cloruro di benzoile si trasforma nel dibenzoilderivato $CH_3.C(:NOCO.C_6H_5).C(:NOCO.C_6H_5)OH$ fusibile a 177-178°, avente tutte le proprietà del dibenzoilderivato della metilidrossigliossima già descritto nella Nota XXXII ([18]).

Sciolto in anidride acetica, con leggero riscaldamento, fornisce per evaporazione dell'eccesso di quest'ultima nel vuoto il *2-benzoil-1-acetilderivato della metilidrossigliossima* $CH_3.C(:NOCO.C_6H_5).C(:NOCO.CH_3)OH$ il quale cristallizza dalla ligroina in aghetti fusibili a 104-105° senza decomposizione.

trov. %: N 10.42
per $C_{12}H_{12}O_5N_2$ calc. : 10,60.

È facilmente solubile a caldo e meno a freddo in alcool, poco solubile a freddo in etere; poco a caldo e pochissimo a freddo in ligroina; solubile a freddo in cloroformio, benzene, acetone; trattato con idrossido

([18]) Questa Gazzetta 56, 703 (1926).

di ammonio 6N vi si scioglie idrolizzandosi in metilidrossigliossima riconoscibile nel solito modo.

1-benzoilderivato della metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NO.CO C_6H_5)OH$. — Questo composto si ottiene benzoilando la metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH)OH$ col metodo di Jacob e Heidelberger ([19]) e cristallizza dal cloroformio in larghe lamine fusibili a 146-147°. Poichè in soluzione acquoso alcoolica esso si colora in rosso-sangue col cloruro ferrico, gli fu attribuita nella Nota XXXII ([20]), come probabile la struttura del 2 benzoilderivato $CH_3.C(:NO.COC_6H_5)C(:NOH).OH$ la quale, per le ragioni precedentemente esposte, spetta invece al benzoilderivato fusibile a 122-123° descritto poc'anzi. Questo fatto conferma ancora una volta la nostra opinione sullo scarso valore che si deve attribuire alle reazioni coi sali ramici e col cloruro ferrico per il riconoscimento del gruppo —C(:NOH).OH. Infatti tanto il 2-benzoilderivato $CH_3.C(:NO.CO C_6H_5).C(:NOH).OH$ p. f. 122-123°, quanto l'1-benzoilderivato $CH_3.C(:NOH). C(:NO.COC_6H_5).OH$ della metilidrossigliossima hanno verso l'acetato ramico e verso il cloruro ferrico analogo comportamento; però mentre il sale ramico del primo è cristallino e verde chiaro, quello del secondo è amorfo e verde scuro, e mentre la colorazione rossa data dal primo con cloruro ferrico permane dopo aggiunta di acido cloridrico, quella del secondo scompare.

L'1-benzoilderivato della metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NO. COC_6H_5).OH$ p. f. 146-147° sciolto a freddo in alcool e trattato con soluzione acquosa di acetato ramico dà un sale ramico che si separa in prismetti di colore verde chiaro e che è stabile a freddo verso gli acidi cloridrico e solforico diluiti, i quali lo decompongono per leggero riscaldamento mettendo in libertà il benzoilderivato primitivo. All'analisi fornisce numeri i quali non lasciano dubbio che esso derivi da due molecole del benzoilderivato ed abbia per conseguenza la struttura $[CH_3.C(:NOH).C(:NO.CO C_6H_5)O]_2Cu$.

Riscaldato leggermente con anidride acetica fornisce l'*1-benzoil diacetilderivato della metilidrossigliossima* $CH_3.C(:NO.COCH_3).C(:NO.COC_6H_5). O.CO.CH_3$ il quale cristallizzato da una miscela di etere ed eteri di petrolio si presenta in laminette splendenti fusibili a 86-87° senza decomposizione.

trov. %: N 9,17

per $C_{14}H_{14}O_6N_2$ calc. : 9,15.

È solubile a freddo in cloroformio, acetone, etere, alcool; molto solubile a caldo e meno a freddo in benzene, insolubile in ligroina.

([19]) J. Am. Chem. Soc. **39**, 1439 (1917). ([20]) Questa Gazzetta **56**, 703 (1926).

LXV. **Composto molecolare** $C_6H_5.C(:NOH).(C_2H_3O_4N).C(:NOH).C_6H_5$. — Si separa in fiocchi bianchi e con un rendimento del 40 % trattando con acqua di bromo, fino a colorazione gialla persistente, la soluzione acquosa di fenilidrossigliossima C_6H_5 C(:NOH).C(:NOH).OH al 0,5 % raffreddata in ghiaccio. Cristallizzato da una miscela di etere ed eteri di petrolio si presenta in laminette bianche splendenti.

per $C_{16}H_{15}O_6N_3$ calc. : 12,17.
trov. %: N 12,18; 12,13.

È insolubile a freddo in acetone ed in alcool; poco a caldo e pochissimo a freddo in benzene ed in cloroformio, quasi insolubile in ligroina bollente; non molto solubile in etere; praticamente insolubile nell'acqua.

Le sue soluzioni in acido acetico od in acido formico anidri, per concentrazioni variabili dall'1 al 5 %, presentano un abbassamento nel punto di congelazione che conduce ad un peso molecolare circa metà di quello richiesto dalla formola $C_{16}H_{15}O_6N_3$.

a) Riscaldato si decompone ad una temperatura compresa fra 125° e 135° con vivo sviluppo gassoso, lasciando come residuo la 3-fenil-5-idrossi-azossima $C_6H_5(C_2N_2O)OH$ la quale, dopo cristallizzazione dall'acqua fonde a 200-202° con parziale sublimazione.

b) Sciolto in alcool e trattato con ammoniaca alcoolica dà un *sale di ammonio* $C_{16}H_{14}O_6N_3(NH_4)$, polvere bianca, microcristallina, fusibile a 107-108° con sviluppo gassoso; pochissimo solubile a freddo nell'alcool e nell'acqua dalla quale può anche essere cristallizzato.

trov. %: N 15,73
per $C_{16}H_{18}O_6N_4$ calc. : 15,49.

c) Sciolto in alcool e trattato con soluzione acquosa di nitrato d'argento dà un *sale di argento* $C_{16}H_{14}O_6N_3Ag$, precipitato bianco, amorfo, non alterabile per ebollizione con acqua nella quale è insolubile.

per $C_{16}H_{14}O_6N_3Ag$ calc. : 23,87.
trov. %: Ag 23,76

d) Sciolto in acido acido acetico glaciale e trattato con soluzione acquosa di acetato di nichel dà un *sale di nichel* $(C_{16}H_{14}O_6N_3)_2Ni$ di colore azzurro-chiaro, insolubile in acqua e nei comuni solventi organici.

trov. %: Ni 7,88
per $C_{32}H_{28}O_{12}N_6Ni$ calc. : 7,87.

e) Introdotto in idrossido di sodio al 10 % si scioglie rapidamente con leggero autoriscaldamento scindendosi in fenilidrossigliossima C_6H_5. C(:NOH).C(:NOH).OH ed in acido fenilossiminoacetico C_6H_5.C(:NOH). COOH. Questo si isola acidificando il liquido con acido solforico diluito

ed estraendo una volta con poco etere, e cristallizzato dal toluene si presenta in aghetti fusibili a 135° con sviluppo gassoso.

trov. %: N 8,54

per $C_8H_7O_3N$ calc. : 8,48.

Neutralizzando successivamente il liquido con idrossido di sodio ed aggiungendo acetato di nichel, la fenilidrossigliossima precipita come [di-fenilidrossigliossimo] nicheloato di nichel $(C_{16}H_{12}O_6N_4Ni)Ni$.

f) Sciolto in anilina a freddo si trasforma nell'anilide dell'acido fenilossiminoacetico $C_6H_5.C(:NOH).CONHC_6H_5$ ed in fenilidrossigliossima; infatti versando dopo qualche tempo il liquido in molto acido cloridrico diluito la fenilidrossigliossima passa in soluzione (e si può isolare nel modo detto sopra), mentre si separa una sostanza la quale cristallizzata dal benzene si presenta in laminette bianche fusibili a 154-155° senza decomposizione.

trov. %: N 11,64

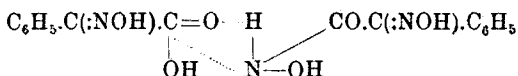
per $C_{14}H_{12}O_2N_2$ calc. : 11,66;

ed ha tutte le proprietà attribuite da Borsche e Fritsche ([21]) all'anilide dell'acido fenilossiminoacetico (fenilisonitrosoacetanilide) $C_6H_5.C(:NOH).CONHC_6H_5$ da essi ottenuta per azione del cloruro di diazobenzene sull'isonitrosoacetanilide $C_6H_5.NH.CO.C(:NOH).H$; e trattata in soluzione basica con cloruro di benzoile si trasforma nel benzoilderivato $C_6H_5.C(:NO.COC_6H_5)CO.NH.C_6H_5$, p. f. 157-158°, descritto da Borrino nella Nota XXXVI ([22]).

Dell'acido fenilossiminoacetico esiste anche un'altra anilide fusibile a 205-206° ed ottenuta da Beckmann e Köster ([23]) per azione dell'idrossilamina sull'anilide dell'acido fenilgliossilico $C_6H_5.CO.CO.NHC_6H_5$; però è da osservare che mentre dal composto molecolare $C_6H_5.C(:NOH).(C_2H_3O_4N).C(:NOH).C_6H_5$ e dall'anilide dell'acido fenilgliossilico risultano due differenti anilidi dell'acido fenilossiminoacetico $C_6H_5.C(:NOH).CONHC_6H_5$, dal composto molecolare $CH_3.C(:NOH).(C_2H_3O_4N).C(:NOH).CH_3$ (antecedentemente descritto in questo lavoro) risulta la medesima anilide dell'acido α-ossiminopropionico $CH_3.C(:NOH).CONHC_6H_5$ che noi abbiamo preparato ossimando l'anilide dell'acido piruvico $CH_3.CO.CONHC_6H_5$.

Per le ragioni già esposte nella parte teorica, al composto $C_{18}H_{15}O_6N_3$ che si forma per azione del bromo sulla fenilidrossigliossima deve attribuirsi la struttura

([21]) Ber. 59, 274 (1925). ([22]) Questa Gazzetta, 56, 725 (1926). ([23]) Ann. 274, 7 (1893).

$$C_6H_5.C(:NOH).C{=}O \cdots H \quad CO.C(:NOH).C_6H_5$$
$$\quad | \qquad\qquad | \diagup$$
$$OH \cdots N{-}OH$$

di un *composto molecolare* risultante dall'unione di un acido fenilossiminoacetico $C_6H_5.C(:NOH).COOH$ dotato di proprietà additive e di una fenilidrossigliossima avente la formola $C_6H_5.C(:NOH).CO.NHOH$, capaci ambedue di esistere soltanto in soluzione acida.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Maggio 1927.

AYMARETTO Margherita. — Ricerche sulle diossime. - (XLIV).

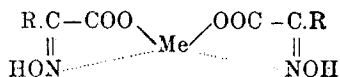
Nella nota XXVI [1] è stato riferito che scaldando la soluzione acquosa della metilidrossigliossima $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH$ colla quantità teorica di soluzione acquosa di acetato di nichel addizionata di un po' di acido acetico, si separa dopo breve tempo in polvere cristallina rosso-bruna il tetraidrato del [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di nichel $(C_6H_8O_6N_4Ni)Ni.4H_2O$. Io ho ora avuto occasione di osservare come introducendo detto sale, ancora umido, in acido cloridrico al 20 % si ottiene una soluzione verde intensa, dalla quale, dopo circa una settimana, comincia a separarsi una sostanza cristallina di colore celeste, la cui analisi fornisce numeri corrispondenti al biidrato del sale di nichel dell'acido α-ossiminopropionico $[CH_3.C(:NOH).COO]_2Ni.2H_2O$. Che la formazione di questo sale sia preceduta dalla idrolisi della metilidrossigliossima in acido α-ossiminopropionico provocata dall'acido cloridrico $CH_3.C(:NOH).C(:NOH).OH + H_2O \rightarrow CH_3.C(:NOH).COOH + NH_2OH$ appare logico dopo quanto fu detto nella Nota XXXII [2]; la separazione di un sale di nichel nelle condizioni su accennate era invece imprevedibile e si può spiegare soltanto ammettendo che si tratti di un sale complesso. E siccome nella letteratura nulla ancora si trova riportato sui sali complessi degli α-ossiminoacidi, ho creduto opportuno eseguire qualche ricerca su questi ultimi, anche perchè essi sono in stretto rapporto coi composti molecolari delle idrossigliossime studiati nella Nota precedente.

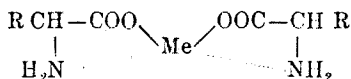
(1) Questa Gazzetta, 55, 453 (1925). (2) Questa Gazzetta, 56,701 (1926).

I risultati delle esperienze più avanti riferite dimostrano che la proprietà di formare sali complessi coi metalli dell'ottavo gruppo è esclusivamente presentata dagli α-ossiminoacidi R.C(:NOH).COOH ; infatti possono formare sali complessi di rame, di nichel e di cobalto l'acido ossiminoacetico CH(:NOH).COOH, l'acido α-ossiminopropionico CH_3.C(:NOH).COOH, l'acido α ossiminobutirrico CH_3.CH_2.C(:NOH).COOH, l'acido fenilossiminoacetico C_6H_5.C(:NOH).COOH e non, per esempio, l'acido γ-ossiminovalerianico CH_3.C(:NOH).CH_2.CH_2.COOH.

Detti sali complessi sono caratterizzati dall'anormalità del loro colore, dalla insolubilità nell'acqua, dalla grande resistenza agli acidi minerali diluiti e dalla solubilità negli idrossidi dei metalli alcalini, dai quali riprecipitano inalterati per aggiunta di acidi minerali; cosicchè essi possono prendere origine anche in presenza di questi ultimi, a differenza dei sali normali degli acidi carbossilici R.COOH.

Ai sali complessi degli α-ossiminoacidi si deve quindi attribuire la struttura seguente:

```
R.C—COO\      /OOC —C.R
  ||     \Me/         ||
HON ...........     NOH
```

nella quale il metallo ha un numero di coordinazione eguale a 4 ed è unito colle valenze secondarie all'atomo di azoto dei due ossiminogruppi e colle valenze principali all'ossigeno ossidrilico dei due carbossili; risultando in tal modo anche una evidente analogia coi sali complessi degli α-aminoacidi di Bruni [3] ai quali l'Autore attribuisce la costituzione:

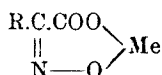
```
R CH—COO\      /OOC—CH R
  |      \Me/         |
H2N .............   NH2
```

I sali di nichel e di cobalto degli α-ossiminoacidi che descrivo in questo lavoro non erano ancora conosciuti; sono invece noti alcuni sali ramici i quali per le proprietà loro attribuite dagli Autori che li hanno per primi ottenuti, e che li avevano considerati come sali neutri, sono indubbiamente da ritenersi veri sali complessi dello stesso tipo di quelli di nichel.

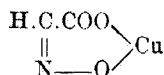
Soggiungerò ancora che i tentativi per preparare i sali normali degli α-ossiminoacidi dai sali di sodio e di potassio di questi ultimi

[3] Zeit Elektr., 11, 93 (1905).

mediante il cloruro od il solfato di rame o di nichel non mi hanno dato risultati positivi.

D'altra parte non sono finora stati ottenuti neppure sali del tipo:

$$\begin{array}{l} R.C.COO \diagdown \\ \quad \| \qquad\qquad > Me \\ \ N—O \diagup \end{array}$$

bensì sali basici R.C(:NOH).COO.MeOH; uno dei quali, quello dell'acido fenilossiminoacetico C_6H_5.C(:NOH).COO.CuOH fu descritto da Wislicenus e Grützner [4], ed un altro, quello dell'acido ossiminoacetico H.C(:NOH). COO.CuOH, fu ritenuto da Palazzo ed Egidi [5] come avente la formula:

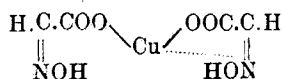
$$\begin{array}{l} H.C.COO \diagdown \\ \quad \| \qquad\qquad > Cu \\ \ N—O \diagup \end{array}$$

mentre il suo contenuto in rame corrisponde al sale basico [6] H.C(:NOH). COO.CuOH. Avendo io preparato anche il sale basico dell'acido α-ossiminopropionico si può concludere che gli α-ossiminoacidi R.C(:NOH). COOH non possono formare col rame sali normali $[R.C(:NOH).COO]_2Cu$ ma soltanto sali complessi e sali basici.

LXVI. **Acido ossiminoacetico.** — Il miglior metodo di preparazione dell'acido ossiminoacetico CH.(:NOH).COOH consiste nell'ossimare l'acido gliossilico CHO.COOH che si ottiene per riduzione elettrolitica dell'acido ossalico in cella a diaframma poroso con catodo di mercurio ed anodo di piombo; usando come catolita una soluzione al 20 % di 100 gr. di acido ossalico cristallizzato addizionata di 50 cc. di acido solforico al 25 %, e come anolita una soluzione di acido solforico al 25 %; e mantenendo la temperatura della cella a + 10° e l'intensità di corrente a 6 Amp., corrispondente ad una densità catodica di 5 Amp. per. dm^2.

Dopo 20 ore si addizionano al catolita gr. 54 di cloridrato di idrossilamina sciolti nell'eguale peso di acqua, si lascia in riposo, si estrae ripetutamente con etere, si secca la soluzione eterea su solfato sodico anidro, si elimina il solvente, ed il residuo si cristallizza dall'etere di petrolio. Si ottengono in tal modo gr. 50 di acido ossiminoacetico in aghetti bianchi setacei fusibili a 138° con sviluppo gassoso.

(4) Ber., 42, 1936 (1909). (5) Questa Gazzetta, 43. I, 63 (1913). (6) Infatti per C_2HO_3NCu si calcola % Cu 42,23 mentre per $C_2H_3O_4NCu$ si calcola 37,71, ed i su[ddet]ti Autori hanno trovato % Cu 37,25.

Il sale ramico $[CH.(:NOH).COO]_2Cu.2H_2O$ fu già descritto da Palazzo ed Egidi [7] che l'ottennero trattando con acetato ramico la soluzione concentrata dell'acido; lo stesso prodotto risulta anche trattando con acetato, cloruro o solfato ramico le soluzioni acquose dei sali di sodio e di potassio dell'acido ossiminoacetico ed ha tutto il comportamento del sale complesso:

```
H.C.COO        OOC.C.H
||     \      /     ||
        Cu ......
NOH            HON
```

Sale complesso di nichel $(C_2H_2O_3N)_2Ni.H_2O$. — Si scioglie l'acido ossiminoacetico in poca acqua, si aggiunge soluzione acquosa di solfato di nichel fino a che la soluzione inizialmente azzurra assuma una leggera tinta verde, e quindi si scalda su bagno d'acqua bollente. Dopo breve tempo si separa una polvere cristallina celeste la quale si lava con acqua e si lascia seccare all'aria.

trov. $^0/_0$: Ni 23,50; N 11,07.
per $C_4H_4O_6N_2Ni.H_2O$ calc. : 23,22; 11,08.

È praticamente insolubile nell'acqua, nei comuni solventi organici e negli acidi minerali diluiti; solubile negli idrossidi dei metalli alcalini con colorazione verde smeraldo e nell'idrossido di ammonio con colorazione dicroica verde-violacea. Da queste soluzioni riprecipita inalterato per trattamento con acido solforico diluito.

Sciolto all'ebollizione nella minor quantità possibile di piridina dà una soluzione di colore azzurro intenso dalla quale col raffreddamento si separano prismi di color pervinca che all'aria perdono lentamente piridina e ridanno il sale primitivo.

Sale complesso di cobalto $(C_2H_2O_3N)_2Co.2H_2O$. — Si ottiene aggiungendo ad una soluzione acquosa concentrata dell'acido, una soluzione acquosa di solfato di cobalto fino a colorazione rosso-vinosa persistente, per il che, dopo alcune ore, si inizia la separazione di cristallini rosei che si lavano con acqua e si lasciano seccare all'aria.

trov. $^0/_0$: Co 21,46; N 10,33.
per $C_4H_4O_6N_2Co.2H_2O$ calc. : 21,76; 10,27.

È facilmente solubile in acido cloridrico diluito; difficilmente in acido solforico diluito; insolubile in acido acetico al 50 $^0/_0$ nei comuni solventi organici e nell'acqua.

[7] Questa Gazzetta, **43**, I, 57 (1913).

È solubile nell'idrossido di ammonio con colorazione rosso-mattone; insolubile nell'idrossido di sodio il quale lo decompone.

LXVII. **Ac. α-ossiminopropionico.** - *Sale complesso di rame* $(C_3H_4O_3N)_2Cu.2H_2O$ — Si separa in aghetti splendenti di colore celeste, trattando con solfato, cloruro od acetato ramico la soluzione acquosa concentrata dell'acido α-ossiminopropionico.

trov. %: N 9,20; Cu 20,58; H_2O 11,75.
per $C_6H_8O_6N_2Cu.2H_2O$ calc. : 9,22; 20,94; 11,85.

A 100° diventa anidro ed assume un colore più intenso. È insolubile nell'acqua e nei comuni solventi organici. Si scioglie negli idrossidi dei metalli alcalini dando una soluzione bleu-verde cupa dalla quale riprecipita inalterato per aggiunta di acido solforico diluito.

Sale basico di rame. $CH_3.C(:NOH).COO.Cu.OH$. — Il sale complesso ora descritto è solubile a freddo in acetato ramico al 10 % con colorazione verde cupa; riscaldando per qualche tempo tale soluzione su bagno d'acqua bollente si separa una polvere microcristallina verde-chiaro la quale costituisce il sale basico.

trov. %: Cu 34,42.
per $C_3H_5O_4NCu$ calc. : 34,81.

È insolubile nell'acqua; solubile nell'idrossido di ammonio con colorazione azzurra intensa. Trattato con acido solforico diluito si trasforma rapidamente nel sale complesso celeste. L'anidride di questo sale basico è già stata descritta da Gutknecht [8] il quale l'avrebbe ottenuta scaldando a 110° il prodotto risultante dal trattamento della soluzione dell'acido α-ossiminopropionico con carbonato di rame.

Sale complesso di nichel $(C_3H_4O_3N)_2Ni.2H_2O$. — Si forma come fu già detto per azione dell'acido cloridrico al 20 % sul [di-metilidrossigliossimo] nicheloato di nichel $(C_6H_8O_6N_4Ni)Ni$ [9]; e si prepara aggiungendo poco a poco alla soluzione acquosa concentrata dell'acido α-ossiminopropionico una soluzione acquosa di solfato di nichel, per il che si separa in prismetti celesti.

trov. %: Ni 19,56; N 9,25.
per $C_6H_8O_6N_2Ni.2H_2O$ calc. : 19,67; 9,34.

È insolubile nell'acqua e nei comuni solventi organici; negli acidi minerali diluiti e nell'acido acetico glaciale.

Si scioglie facilmente nell'idrossido di ammonio con colorazione dicroica verde-violacea, e negli idrossidi dei metalli alcalini con colorazione verde smeraldo, e riprecipita inalterato per aggiunta di acido solforico diluito.

[8] Ber., 13, 1117 (1880). [9] Nota XXVI, questa **Gazzetta**, **55**, 453 (1925).

Il medesimo sale si forma pure trattando con acetato, cloruro o solfato di nichel le soluzioni acquose dei sali di sodio o di potassio dell'acido α-ossiminopropionico, del quale il *sale sodico* $CH_3.C(:NOH).COONa$, non descritto, si separa in prismetti bianchi aggiungendo etilato sodico alla soluzione alcoolica dell'acido.

trov. %: Na 18,41.
per $C_3H_4O_3NNa$ calc. : 18,40.

Sale complesso di cobalto $(C_3H_4O_3N)_2Co.3H_2O$. — Si separa in cristalli giallo rosei trattando la soluzione concentrata dell'acido con soluzione acquosa di solfato di cobalto.

trov. %: Co 18,73 ; N 9,01.
per $C_6H_8O_6N_2Co.3H_2O$ calc. : 18,72 ; 8,88.

È insolubile nell'acqua, negli acidi minerali diluiti, in acido acetico glaciale e nei comuni solventi organici; solubile nell'idrossido di ammonio con colorazione rosso-bruna e nell'idrossido di sodio con colorazione azzurra cupa.

LXVIII. **Acido α-ossiminobutirrico.** — Di questo acido è descritto soltanto il sale di argento; io ne ho preparato anche i sali di ammonio, di sodio e di potassio, oltre ai sali complessi di rame, di nichel e di cobalto.

Sale ammonico $CH_3.CH_2.C(:NOH).COONH_4$. — Si separa in prismetti bianchi fusibili a 158° con sviluppo gassoso facendo passare una corrente di ammoniaca anidra nella soluzione dell'acido in alcool assoluto. È solubilissimo in acqua; pochissimo solubile in alcool.

trov. %: N. 20,43.
per $C_4H_{10}O_3N$ calc. : 20,89.

Sale sodico $CH_3.CH_2.C(:NOH).COONa$. — Preparato in modo analogo, mediante etilato sodico, si presenta in prismetti bianchi solubilissimi in acqua, quasi insolubili in alcool.

trov. %: Na 16,47.
per $C_4H_6O_3NNa$ calc. : 16,54.

Sale potassico $CH_3.CH_2.C(:NOH).COOK.H_2O$. — Si separa come monoidrato in laminette bianche splendenti aggiungendo etilato potassico alla soluzione dell'acido in alcool assoluto. È solubilissimo nell'acqua; insolubile in alcool.

trov. %: K 22,83.
per $C_4H_6O_3NK.H_2O$ calc. : 22,58.

Da tutti questi sali per trattamento con solfato, cloruro od acetato di rame o di nichel si ottengono i sali complessi di rame o di nichel.

Sale complesso di rame $(C_4H_4O_3N)_2Cu.H_2O$. — Conviene prepararlo

aggiungendo solfato ramico alla soluzione acquoso-alcoolica dell'acido α ossiminobutirrico, per il che si separa in laminette celesti.

trov. %: Cu 20,23 ; N 8,94.

per $C_8H_8O_6N_2Cu.H_2O$ calc. : 20,27 ; 8,92.

È insolubile in acqua, nei comuni solventi organici e nell'acido solforico diluito; è lentamente decomposto dall'acido cloridrico diluito. Si scioglie nell'idrossido di sodio con colorazione azzurra intensa, e nell'idrossido di ammonio con colorazione verde smeraldo; da entrambe le soluzioni riprecipita per aggiunta di acido solforico diluito.

Sale complesso di nichel $(C_4H_6O_3N)_2Ni.2H_2O$. — Si separa lentamente in aghetti azzurro-violacei trattando la soluzione acquoso-alcoolica dell'acido con una soluzione acquosa di solfato di nichel.

trov. %: Ni 17,95 ; N 8,55.

per $C_8H_{12}O_6N_2Ni.2H_2O$ calc. : 17,96 ; 8,57.

È insolubile in acqua, nei comuni solventi organici e nell'acido solforico diluito; lentamente solubile nell'acido cloridrico diluito. Si scioglie nell'idrossido di sodio con colorazione verde smeraldo, nell'idrossido di ammonio con colorazione dicroica verde violacea; da queste ooluzioni riprecipita inalterato per aggiunta di acido solforico diluito.

Le due molecole di acqua di cristallizzazione di questo sale complesso possono essere sostituite da due molecole di ammoniaca; infatti la soluzione nell'idrossido di ammonio svaporata su bagno d'acqua bollente lascia un residuo cristallino verde smeraldo cupo della composizione $(C_4H_6O_3N)_2Ni.2NH_3$.

trov. %: Ni 17,87.

per $C_8H_{12}O_6N_2Ni.2NH_3$ calc. : 18,07.

Così pure sciogliendo il sale complesso di nichel nella mincr quantità possibile di piridina bollente si ottengono col raffreddamento cristalli azzurro-violacei della composizione $(C_4H_6O_3N)_2Ni.2C_5H_5N$.

trov. %: Ni 12,71.

per $C_8H_{12}O_6N_2Ni.2C_5H_5N$ calc. : 13,07.

All'aria perde piridina.

Sale complesso di cobalto $(C_4H_6O_3N)_2Co.2H_2O$. — Ottenuto in modo analogo al precedente costituisce cristalli di color rosa pallido insolubile nell'acqua e nei comuni solventi organici; solubile lentamente negli acidi minerali diluiti; facilmente nell'idrossido di ammonio con colorazione verde smeraldo e nell'idrossido di sodio con colorazione azzurra.

trov. %: Co 18,03 ; N 8,53.

per $C_8H_{12}O_6N_2Co.2H_2O$ calc. : 18,03 ; 8,56.

LXIX. **Acido fenilossiminoacetico.** - *Sale complesso di nichel* $(C_8H_6O_3N)_2Ni.\frac{1}{2}H_2O$. — Si separa dopo breve riscaldamento su bagno d'acqua bollente dalla soluzione acquosa dell'acido addizionata di solfato di nichel. Costituisce una polvere cristallina grigio azzurra, insolubile in acqua, nei comuni solventi organici e negli acidi minerali diluiti.

A 100° diventa anidro.

trov. %: Ni 14,85 ; H_2O 2,27.

per $C_{16}H_{12}O_6N_2Ni + \frac{1}{2}H_2O$ calc. : 14,80 ; 2,43.

È solubilissimo nell'idrossido di ammonio con colorazione verde-violacea e nell'idrossido di sodio con colorazione verde e riprecipita inalterato per aggiunta di acido solforico diluito.

Si scioglie a caldo in piridina con colorazione azzurra cupa: col raffreddamento si separa in cristalli azzurri-violacei, contenenti tre molecole di piridina stabili all'aria.

trov. %: Ni 9,15

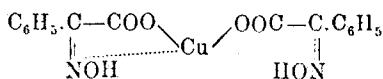
per $C_{16}H_{12}O_6N_2Ni.3C_5H_5N$ calc. : 9,25.

Sale complesso di cobalto $(C_8H_6O_3N)_2Co.2H_2O$. — Preparato in modo analogo al precedente si separa in aghetti roseo-giallastri. È insolubile nell'acqua, nei comuni solventi organici e nell'acido solforico diluito; lentamente decomposto dall'acido cloridrico diluito.

trov. %: Co 13,97 ; N 6,61.

per $C_{16}H_{12}O_6N_2Co.2H_2O$ calc. : 13,94 ; 6,61.

Il *sale ramico* $[C_6H_5.C(:NOH).COO]_2Cu.2H_2O$ fu già descritto da Wislicenus e Grützner (loc. cit.); esso ha tutti i caratteri del sale complesso:

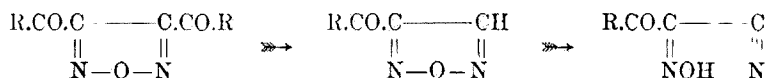
```
C6H5.C—COO\       /OOC—C.C6H5
     ||.......\Cu/        ||
     NOH                 HON
```

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Maggio 1927.

DE PAOLINI I. — Ricerche sulle diossime. - (XLV).

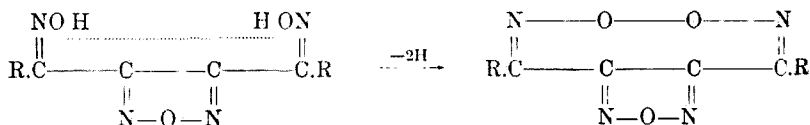
È noto che i furazani monosostituiti $R(C_2N_2O)H$ subiscono per azione delle basi una trasposizione intramolecolare nei nitrili degli α-ossimi-noacidi R.C(:NOH).CN

```
R.C ——— CH              R.C———C
||       ||     ⟶        ||     |||
N—O—N                   NOH    N
```

mentre si ammette che i furazani bisostituiti $R(C_2N_2O)R$ siano stabili verso detti reattivi. Una eccezione a quest'ultima regola fu già osservata nella Nota IV (¹) pel metilbenzoilfurazano $CH_3(C_2N_2O)CO.C_6H_5$ che è decomposto dall'idrossido di sodio in acido benzoico ed in ammoniaca; ne riferisco ora un'altra la quale riguarda i diacilfurazani $R.CO(C_2N_2O)CO.R$. Ho infatti trovato che essi, trattati con idrossido di sodio a freddo, danno origine ai nitrili degli α-ossimino-β-chetoacidi R.CO.C(:NOH).CN per una reazione la quale si può facilmente interpretare ammettendo la formazione intermedia di monoacilfurazani

```
R.CO.C ——— C.CO.R        R.CO.C——— CH         R.CO.C——— C
||          ||      ⟶     ||        ||    ⟶     ||       |||
N—O—N                    N—O—N                 NOH      N
```

La stabilità dei furazani bisostituiti verso le basi verrebbe perciò limitata ai casi nei quali, per il carattere dei radicali sostituenti, non si può passare dai furazani bisostituiti ai furazani monosostituiti.

Accennerò anche ad una proprietà, finora non conosciuta, delle diossime dei diacilfurazani $R.C(:NOH).(C_2N_2O).C(:NOH).R$, e cioè che esse, deidrogenate con tetrossido di azoto, forniscono composti i quali sono nello stesso tempo perossidi e furazani

```
NO H                 H ON                N———O———O———N
||                    ||                 ||           ||
R.C———C——— —C———C.R       —2H ⟶      R.C———C———C———C.R
       ||    ||                                ||   ||
       N—O—N                                   N—O—N
```

(¹) Questa Gazzetta, 53, 16 (1923).

e contengono il medesimo ciclo ottoatomico esistente nei perossidi delle diossime dei diacilperossidi

```
  N———O—————O———N
  ||             ||
R.C———C—————C———C.R
      ||    ||
      N—O—O—N
```

descritti nella Nota XXII ([2]).

Per le mie ricerche occorreva poter disporre di un metodo di preparazione dei diacilfurazani $R.CO(C_2N_2O)CO.R$ più semplice di quello usato da Angeli il quale li ha scoperti molti anni fa ([3]) descrivendo per il primo il dibenzoilfurazano $C_6H_5.CO.(C_2N_2O).CO.C_6H_5$ che aveva ottenuto anidrizzando la dibenzoilgliossima $C_6H_5.CO.C(:NOH).C(:NOH).CO.C_6H_5$ prodotto di idrogenazione con zinco ed acido acetico del dibenzoilperossido $C_6H_5.CO(C_2N_2O_2).CO.C_6H_5$. Siccome quest'ultima reazione presenta, in questo caso speciale, grandi difficoltà sperimentali, ho pensato, utilizzando le conclusioni della nota XLII ([4]), di passare direttamente dai diacilperossidi $R.CO(C_2N_2O_2)CO.R$ ai diacilfurazani mediante il cloruro stannoso

$$R.CO(C_2N_2O_2)CO.R \xrightarrow{-O} R.CO(C_2N_2O)CO.R$$

E poichè la riduzione, se effettuata nelle condizioni più avanti riferite, ha luogo con grande facilità e con ottimo rendimento, ritengo di poterla considerare come una nuova conferma dell'opinione che i cosidetti perossidi delle diacilgliossime aromatiche siano furossani (ossidi di furazani)

```
R.CO——C——C——CO.R
      ||  ||
      N—O—N=O
```

il cui atomo di ossigeno extranucleare può venire eliminato da un reattivo che, per contro, non agisce sui veri diacilperossidi a ciclo esaatomico:

([2]) **Questa Gazzetta, 55,** 67 (1925). ([3]) **Questa Gazzetta, 23, I,** 417 (1893).
([4]) **Questa Gazzetta, 57,** 124 (1927).

$$\begin{array}{c} R.CO-C\text{———}C-CO.R \\ \quad\ \ \| \qquad\quad \| \\ \quad\ \ N-O-O-N \end{array}$$

sui quali sarà riferito prossimamente.

LXX. **Dibenzoilfurazano** $C_6H_5.CO(C_2N_2O)CO.C_6H_5$. — Questo composto, ottenuto da Angeli (loc. cit.) per riscaldamento con alcool o con anidride acetica della dibenzoilgliossima $C_6H_5CO.C(:NOH).C(:NOH).CO.C_6H_5$ si prepara più convenientemente aggiungendo poco a poco ad una soluzione fredda di gr. 50 del perossido della dibenzoilgliossima $C_6H_5.CO(C_2N_2O_2).CO.C_6H_5$ (p. f. 87°) in 150 cc. di acido acetico glaciale, una soluzione fredda di gr. 10 di cloruro stannoso in 250 cc. di acido acetico glaciale e 50 cc. di acido cloridrico d. = 1,19 e raffreddando con acqua in modo che la temperatura non salga oltre i 40°-50°. Dopo breve riposo comincia a separarsi il furazano in grandi lamine paglierine le quali lavate con acido acetico glaciale e cristallizzate dall'alcool fondono a 118°. Rendimento gr. 30.

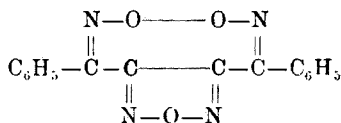
trov. %: N 10,09.
per $C_{16}H_{10}O_3N_2$ calc. : 10,07.

Nitrile dell'acido ossiminobenzoilacetico $C_6H_5COC(:NOH)CN$ (isonitrosobenzoilacetonitrile, isonitrosocianacetofenone). — In una miscela di 35 cc. di idrossido di sodio al 20 % e 100 cc. di alcool si introducono gr. 10 di dibenzoilfurazano $C_6H_5.CO(C_2N_2O)CO.C_6H_5$ finemente polverizzato e si agita fino a completa soluzione. Il liquido giallo risultante si diluisce dopo qualche tempo con acqua, si neutralizza con acido acetico diluito e quindi si tratta con acetato ramico, per il che precipita un sale ramico il quale, raccolto e lavato bene con acqua, si decompone con acido solforico diluito e si estrae con etere. Eliminando il solvente e cristallizzando il residuo dal benzene si ottengono prismetti leggermente giallognoli fusibili a 123° senza decomposizione ed identici in tutte le loro proprietà col nitrile dell'acido ossiminobenzoilacetico già descritto da Meyer ([5]) e da Lublin ([6]) i quali l'avevano ottenuto partendo dal benzoacetodinitrile $C_6H_5C(:NH).CH_2CN$.

trov. %: N 16,17.
per $C_9H_6O_2N_2$ calc. : 16,09.

([5]) J. pr., 52, 109 (1895). ([6]) J. pr., 74, 528 (1906).

Perossido della diossima del dibenzoilfurazano.

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & N-O & \text{———} & O-N & & \\
 & & \| & & \| & & \\
C_6H_5- & C- & C & \text{———} & C- & C- & C_6H_5 \\
 & \| & & & & \| & \\
 & N & -O- & & & N &
\end{array}
$$

Si forma trattando la soluzione eterea della diossima del dibenzoilfurazano $C_6H_5C(:NOH)(C_2N_2O)C(:NOH)C_6H_5$ (preparata secondo le indicazioni di Angeli e fusibile, dopo ripetute cristallizzazioni dal benzene, a 180°) con un piccolo eccesso di tetrossido di azoto. Lavando con acqua, eliminando il solvente e cristallizzando il residuo dal cloroformio lo si ottiene in fini aghi gialli fusibili a 171°-172° con decomposizione.

trov. %: N 18,54.
per $C_{16}H_{10}O_3N_4$ calc. : 18,30.

È poco solubile anche a caldo in etere ed in alcool; molto solubile a caldo e meno a freddo in cloroformio, acetone e benzene. È stabile verso l'idrossido di sodio diluito.

LXXI. **Di-p-toluilfurazano** $CH_3.C_6H_4.CO(C_2N_2O)CO.C_6H_4.CH_3$. — Si prepara trattando la soluzione di gr. 20 di di-p-toluilperossido $CH_3.C_6H_4.CO(C_2N_2O_2)CO.C_6H_4.CH_3$ in 100 cc. di acido acetico glaciale con una soluzione di 100 gr. di cloruro stannoso in 350 cc. di acido acetico glaciale e 50 cc. di acido cloridrico d = 1,19, riscaldando la miscela per alcune ore a 45°-50° e lasciando quindi raffreddare. In tal modo il furazano si separa in grosse lamine paglierine le quali, lavate con acido acetico glaciale e cristallizzate dall'alcool, diventano perfettamente bianche e fondono a 128°-29° senza decomposizione ([7]). Rendimento 50 %.

trov. %: N 9,09-9,10.
per $C_{18}H_{14}O_3N_2$ calc. : 9,11.

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo in alcool, etere, benzene; solubile a freddo in cloroformio ed in acetone; poco solubile a caldo e quasi insolubile a freddo in ligroina.

Diossima $CH_3.C_6H_4.C(:NOH).(C_2N_2O).C(:NOH).C_6H_4.CH_3$. — Si forma riscaldando per alcune ore in apparecchio a ricadere il furazano sciolto in alcool con un piccolo eccesso di cloridrato di idrossilamina. Cristal-

([7]) Se il perossido dal quale si parte non è perfettamente puro, ovvero se la riduzione ha luogo a temperatura superiore ai 50°, il furazano risulta inquinato da una sostanza gialla dalla quale è impossibile liberarlo.

lizzata ripetutamente dal benzene si presenta in prismetti bianchi fusibili a 181°-82° con leggera decomposizione.

trov. °/₀: N 16,61.

per $C_{18}H_{16}O_3N_4$ calc. : 16.66.

È solubile a freddo nei comuni solventi organici, eccetto il benzene e la ligroina nei quali è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo. Si scioglie negli idrossidi dei metalli alcalini senza colorazione e riprecipita inalterata per aggiunta di acidi.

Difenilidrazone $CH_3.C_6H_4.C(:N.NHC_6H_5).(C_2N_2O).C(:N.NH.C_6H_5).C_6H_4.CH_3$. — Si ottiene riscaldando brevemente con fenilidrazina il furazano sciolto in acido acetico glaciale e cristallizza dall'alcool in prismetti giallo-arancio fusibili a 200°-201° con decomposizione

trov. °/₀: N 16,99.

per $C_{30}H_{26}ON_6$ calc. : 17,28.

È solubile a freddo in etere, cloroformio, acetone; molto a caldo e discretamente a freddo in alcool ed in benzene; poco a caldo e pochissimo a freddo in ligroina.

Nitrile dell'acido ossimino-p toluilacetico $CH_3.C_6H_4.CO.C(:NOH).CN$ (isonitroso-p-toluil-acetonitrile, isonitroso-cian-p-metilacetofenone). — Gr. 4 di furazano polverizzato si introducono in una miscela di 15 cc. di idrossido di sodio al 20 °/₀ e 40 cc. di alcool e si agita fino a soluzione. Dopo riposo si diluisce con acqua, si neutralizza con acido acetico, e si tratta con acetato ramico. Si ottiene in tal modo un precipitato verde il quale raccolto e decomposto con acido solforico diluito fornisce una miscela di acido p-toluico e del nitrile dell'acido ossimino-p-toluilacetico dalla quale per ebollizione con ligroina si isola questo ultimo, che vi è praticamente insolubile e che cristallizzato dal benzene si presenta in lamine paglierine fusibili a 137° senza decomposizione.

trov. °/₀: N 14,81.

per $C_{10}H_8O_2N_2$ calc. : 14,89.

Detto composto era già stato descritto, col punto di fusione 130°-31° da Lublin [8] che l'aveva ottenuto, impuro, dal p-toluacetodinitrile $CH_3.C_6H_4.C(:NH)CH_2CN$.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università. Maggio 1927.

[8] J. pr., 74, 523 (1906).

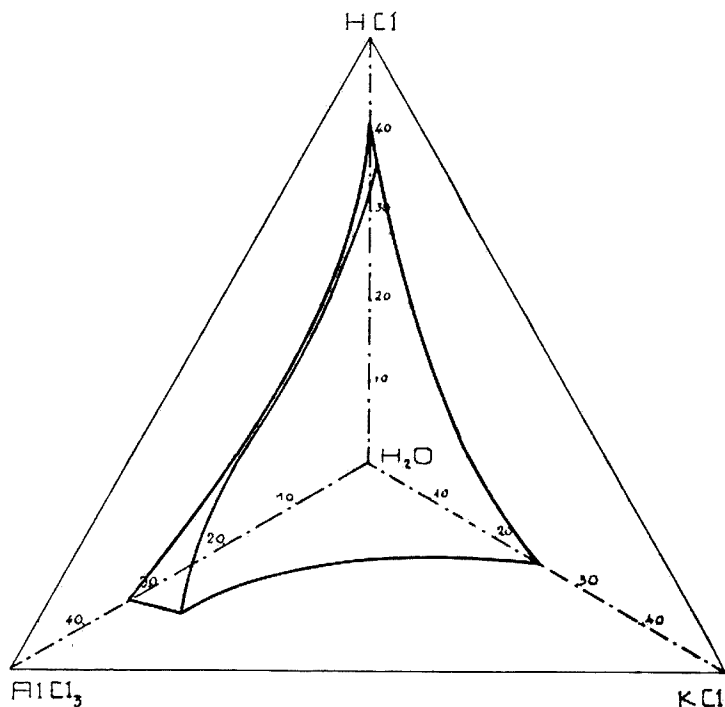
MALQUORI G. — Il sistema $AlCl_3$-KCl-HCl-H_2O a 25°.

Ho reso noti in precedenza ([1]) i risultati riguardanti i sistemi $AlCl_3$-HCl-H_2O, KCl-HCl-H_2O e $AlCl_3$-KCl-H_2O a 25°. Comunico ora i dati riferentesi al sistema $AlCl_3$-KCl-HCl-H_2O a 25°; essi interessano per l'esame delle condizioni nelle quali si verifica la cristallizzazione frazionata dei liquidi che si ottengono nel processo di attacco della leucite con acido cloridrico.

Nell'acclusa tabella e nella figura sono esposti i risultati ottenuti.

Per la rappresentazione grafica mi son servito del tetraedro rettangolo di Schreinemakers:

N. d'ord.	Composizione della soluzione				Fasi solide
	$AlCl_3$ %	KCl %	HCl %	H_2O %	
1	30 15	3,91	—	65,94	KCl + $AlCl_3 6H_2O$
2	29,28	2,67	1.19	66,86	»
3	23,50	2,37	3,27	70,86	»
4	19,31	1,15	9,74	69,80	»
5	18,15	0,85	10,09	70,91	»
6	16.37	0,79	13,93	68 91	»
7	13 47	0 82	15,87	69.84	»
8	6,78	0,51	22,07	70,64	»
9	1,11	0,85	31,56	66,48	»
10	0.17	1,03	31,97	66,83	»
11	0,09	1,18	33,21	65,52	»

([1]) Rend. Acc. Lincei (VI), 5, 451 (1927).

Come si osserva sulla figura, la curva delle soluzioni quaternarie sature di cloruro di alluminio e di cloruro potassico, parte dal punto triplo del sistema KCl-$AlCl_3$-H_2O, si avvicina rapidamente alla curva del sistema $AlCl_3$-HCl-H_2O per proseguire poi quasi parallelamente a questa fino alla fine.

Non è risultata nè la formazione di composti di addizione, nè quella di cristalli misti, come del resto era da prevedersi.

Il frazionamento dei due cloruri è praticamente completo per una acidità della soluzione del 10,09 % di HCl.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

MALQUORI O. — Il sistema $Al(NO_3)_3$-KNO_3-$Fe(NO_3)_3$-H_2O a 25°.

Nel corso delle ricerche che vanno svolgendosi in questo Laboratorio intorno ai due processi Blanc, ci siamo fra l'altro proposti di definire le condizioni di equilibrio nei sistemi a cinque componenti: $AlCl_3$ KCl-$FeCl_3$-HCl-H_2O e $Al(NO_3)_3$-KNO_3-$Fe(NO_3)_3$-HNO_3-H_2O, a diverse temperature.

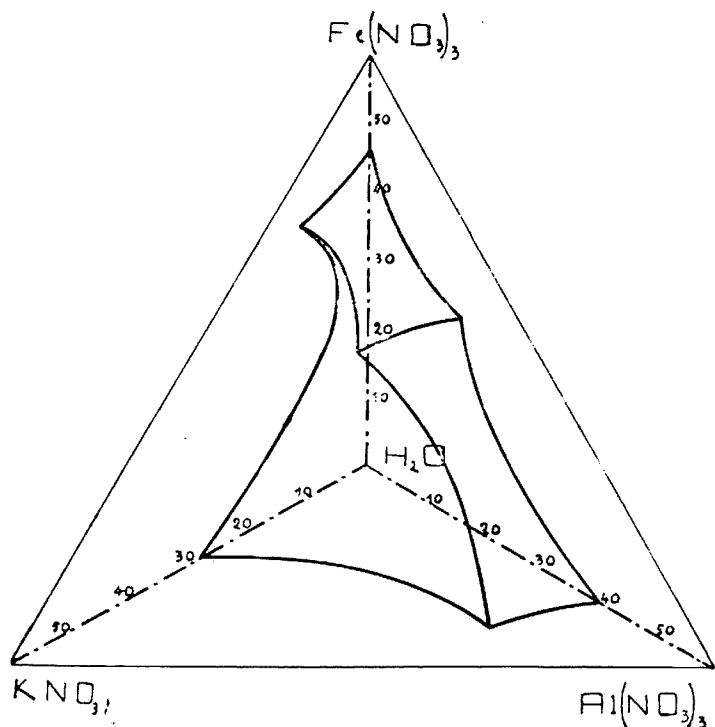
Interessano questo secondo i risultati a 25° già resi noti [1] per i sistemi ternari: $Al(NO_3)_3$ KNO_3-H_2O, $Al(NO_3)_3$-$Fe(NO_3)_3$-H_2O, $Fe(NO_3)_3$-KNO_3-H_2O, KNO_3-HNO_3-H_2O e i dati di Janamura [2] e di Cameron e Robinson [3] esistenti nella letteratura per i sistemi $Al(NO_3)_3$-HNO_3-H_2O, e Fe_2O_3-N_2O_5-H_2O alla stessa temperatura.

La presente ricerca si riferisce al sistema: $Al(NO_3)_3$-$Fe(NO_3)_3$-KNO_3-H_2O a 25°.

Ho eseguito le misure di solubilità con il solito metodo, e mi sono servito per la rappresentazione grafica del tetraedro rettangolo di Schreinemakers.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella e nella figura.

N. d'ord.	Composizione della soluzione				Fasi solide
	$Al(NO_3)_3$ %	$Fe(NO_3)_3$ %	KNO_3 %	H_2O	
1	35,23	—	13,94	50,83	$Al(NO_3)_3 9H_2O + KNO_3$
2	22,51	11.13	8,97	57,39	»
3	15,37	13,18	7,39	64,06	»
4	9,02	27,50	10.26	53,22	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Fe(NO_3)_3 9H_2O + KNO_3$
5	15.21	29,98	—	54,81	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Fe(NO_3)_3 9H_2O$
6	11,05	28,38	7,64	52,93	»
7	9 95	27,98	4 59	57 48	»
8	9,05	27,63	10,35	52,97	$Al(NO_3)_3 9H_2O + Fe(NO_3)_3 9H_2O + KNO_3$
9	—	39 95	11 02	49,03	$Fe(NO_2)_3 9H_2O + KNO_3$
10	1,98	38,01	10.61	49,40	»
11	9,02	27,58	10,29	53,11	$Fe(NO_3)_3 9H_2O + Al(NO_3)_3 9H_2O + KNO_3$

[1] Rend. Acc. Lincei (VI), 5, 451, 801 (1927). [2] Mem. Coll. Sc. Kyoto, 4, 105 (1919). [3] J. Phys. Chem., 13, 251 (1909).

Dalla figura si rileva che le curve delle soluzioni sature di due sali, partendo dal punto triplo di ciascun sistema ternario, vanno ad incontrarsi in un'unico punto quadruplo.

Non esistono altre fasi solide all'infuori di $Al(NO_3)_3 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, KNO_3. Inoltre il campo delle soluzioni sature di nitrato ferrico è molto ristretto rispetto ai campi delle soluzioni sature di nitrato potassico e di nitrato di alluminio.

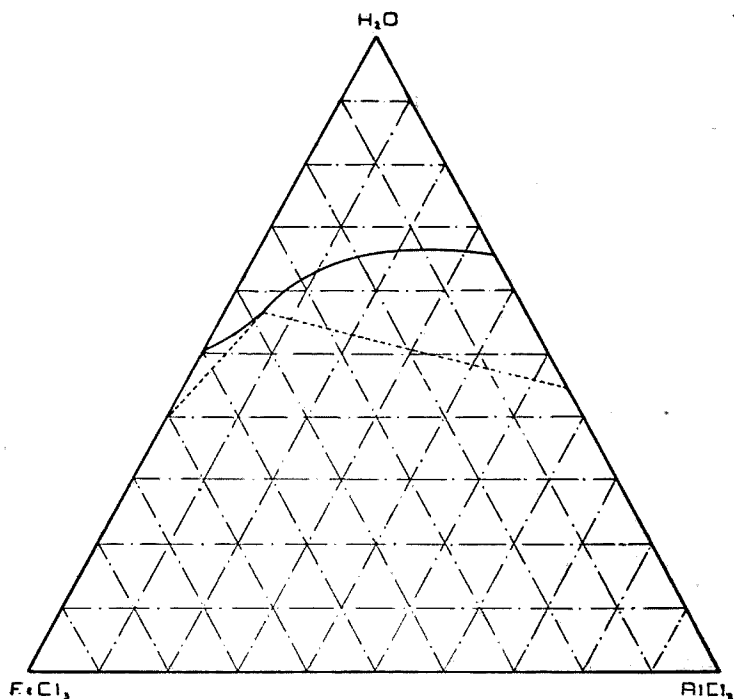
Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

MALQUORI G. - Il sistema $AlCl_3$-$FeCl_3$-H_2O a 25°.

Descrivo in questa nota i risultati dell'isoterma a 25° del sistema $AlCl_3—FeCl_3—H_2O$.

Le soluzioni sono state preparate con cloruro ferrico e cloruro di alluminio esaidrati e le misure di solubilità sono state eseguite nel modo usuale.

Nella tabella e nella figura sono riportati i valori ottenuti.

N. d'ord.	Composizione della soluzione			Composizione del resto			Fasi solide
	$FeCl_3$ %	$AlCl_3$ %	H_2O %	$FeCl_3$ %	$AlCl_3$ %	H_2O %	
1	—	34,08	65,92	—	—	—	$AlCl_3.6H_2O$
2	8,29	26,02	65,69	—	—	—	»
3	10,34	22,88	66,78	—	—	—	»
4	15,13	19,55	65,32	—	—	—	»
5	16,09	18,27	65,64	—	—	—	»
6	18,98	16,72	64,30	3,67	49,25	47,08	»
7	24,78	12,50	62,72	10,53	34,39	55,08	»
8	25,71	11,75	62,54	—	—	—	»
9	26,32	11,50	62,18	3,95	47,24	48,91	»
10	27,14	9,63	63,23	—	—	—	»
11	31,67	7,19	61,14	—	—	—	»
12	37,67	6,74	55,59	12,21	36,15	51,64	»
13	37,88	6,67	55,45	—	—	—	»
14	38,25	5,21	55,54	—	—	—	$AlCl_3.6H_2O+FeCl_3 6H_2O$
15	39,18	5,36	55,46	52,24	1,87	45,89	$FeCl_3.6H_2O$
16	39,42	5,15	55,43	—	—	—	»
17	43,13	4,00	52,87	55,65	1,25	43,10	»
18	43,25	3,68	53,07	—	—	—	»
19	45,25	3,06	51,69	58,62	0,483	40,897	»
20	49,76	—	50,24	—	—	—	»

A 25° pertanto non si formano nè composti di addizione nè cristalli misti fra cloruro ferrico e cloruro di alluminio esaidrati, il che assicura la purezza del cloruro di alluminio esaidrato che si ottiene con il processo Blanc al cloruro. Tale cloruro di alluminio perciò fornisce per scomposizione termica un'allumina praticamente esente da ferro e quindi molto pregiata per la preparazione del metallo.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

NASINI R. — Sul potere rifrangente dell'anidride solforosa.

E' uscito recentissimamente il 4° volume (1ª parte, 1ª metà) del pregevolissimo Trattato dell'Abegg, la cui pubblicazione per vari anni era rimasta interrotta. In questo volume si tratta degli elementi del 6° gruppo del sistema periodico [1].

Nel riferire sui miei lavori e nel riportare alcuni miei dati sul potere rifrangente dei composti dello zolfo, il compilatore è incorso in alcuni gravi errori che credo opportuno di mettere in evidenza, tanto più che hanno dato luogo ad appunti che assai screditerebbero l'opera mia di sperimentatore.

A pag. 360, nel capitolo riguardante l'anidride solforosa viene detto:

« Il potere rifrangente dell'anidride solforosa liquida è di poco più alto di quello dell'acqua pura. I seguenti dati si riferiscono tutti alla luce del sodio, ma a differenti temperature: sono poi stati calcolati per la temperatura di 20°:

AUTORI	Temperatura	Indice di infrazione per l'anidride solforosa liquida	
		Nt	N_{20} calcolato
Bleekrode	15°	1.351	1.345
Ketteler.	24°	1.33875	1.342
Dechant	20°	1.3047	1.3407
Bichat	18°.5	1.344	1.342
Nasini	20°	1.410	1.410

« La concordanza è quindi assai buona, nei limiti permessi dalla precisione dei metodi, eccezione fatta pel valore dato dal Nasini, e si può porre in media $n_D^{20}=1.342$ ».

E segue poi, a pag. 361:

« Sulla dispersione dell'anidride solforosa liquida, oltre i dati del Bleekrode che a 13° per la luce bianca dà n=1.357, non vi sono che i seguenti, cioè quelli del Ketteler che a 24° per la riga rossa del litio ($\lambda=0.67069\mu$) trovò 1.33574, e per la riga verde del tallio ($\lambda=0.53505\mu$) 1.34108 e inoltre due valori del Nasini che trovò per $\lambda=0.486\mu$, $n_{20}=1.415$

[1] Handbuch der anorganischen Chemie. Vierter Band, Erste Abteilung, erste Häfte. Leipzig, S. Hirzel (1927).

e, per $\lambda=0.656\mu$, $n_{20}=1.408$; ma è da osservare che il valore da lui dato per la riga D differisce fortemente dai dati concordanti degli altri esperimentatori; quindi anche i valori riportati sopra probabilmente non sono molto corretti ».

Se non ci fosse stata questa ultima osservazione che in un certo modo verrebbe a screditare tutte le mie esperienze, io non avrei forse messo in evidenza l'errore in cui è caduto il compilatore del capitolo riguardante l'anidride solforosa. L'errore sta in ciò che si sono presi i valori da me dati per l'*anidride solforica* come se si riferissero all'*anidride solforosa.* E lo strano è questo che tali numeri furono tolti da una mia nota pubblicata in tedesco: per l'anidride solforosa, in quel mio lavoro, mi limitai a riferire i dati del Ketteler e calcolai, in base a questi, il potere rifrangente per la riga Hα e per la costante A della formula del Cauchy: invece per l'anidride solforica, che mai era stata esaminata, istituii apposite esperienze e giunsi a questi resultati che trascrivo integralmente ([2]):

« Schewefelsäure-Anhydrid, SO_3 ».

« Dasselbe habe ich nach der etwas umständlichen Methode von Weber sehr rein und vollkommen farblos erhalten. Bei den Bestimmungen wurde so viel als möglich der Luftzutritt vermeiden; allein trotz aller Vorsicht kann man nicht vermeiden, dass die Substanz zum Theil Wasser anzieht, so dass die Bestimmungen viel unsicherer ausfallen als bei den anderen Substanzen:

d_4^{20}	μ_α	μ_D	μ_β	$P\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A^2-1}{(A^2+2)d}$
1.9365	1.4077	1.40965	1.41484	16.50	10.00
—	—	ber. 81	—	—	—

Sono appunto i numeri riferiti dal trattato dell'Abegg, solo che vengono dati con tre sole cifre decimali e per l'anidride solforosa!

E il fatto strano è che, parlandosi dell'anidride solforica a pag. 416, si dice:

« Riguardo alle proprietà ottiche del triossido di zolfo è stato esaminato sottanto il suo potere rifrangente allo stato liquido e gassoso. Il Nasini a 20° e per la linea Hα trovò l'indice di rifrazione 1.4077 da cui calcolò $\frac{n-1}{d}=0.2105$ e $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}=0.12731$ mentre per la linea F(H_β)

([2]) *R. Nasini*, Ueber die Atomrefraktion des Schwefels. Ber., 15, 2, 2878 (1882).

trovò 1.41484 e per la D 1.40965. La formula di Cauchy dava 1.40981. La densità *d* corrispondeva a $d_4^{20}=1.9365$ ».

Come si vede i numeri dati a pag. 361 per l'anidride solforosa sono proprio questi che a, pag. 416, vengono dati, correttamente, per l'anidride solforica.

E, giacchè sono su questo argomento delle correzioni, debbo anche notare che nel capitolo dell'ozono, là dove si parla della sua presenza in natura, viene detto, a pag. 73. « Nachgewiesen dagegen ist das Vorhandensein von Ozon in natürlichen Quellwässern von Fiuggi und Monte Amiata in denen bis 0.13 Promille gefunden wurden ». E si cita un lavoro mio e del Prof. Porlezza. Ora io e il Prof. Porlezza trovammo l'ozono e lo determinammo nell'Acqua Forte delle Bagnore nel Monte Amiata, l'unica acqua che realmente, per quanto sappiamo, lo contenga; ma in nessun modo abbiamo affermato che ozono si trovi nell'acqua di Fiuggi.

Anche altre osservazioni avrei da fare sopra alcuni dati, riferiti in questo volume, sul potere rifrangente di composti di zolfo da me studiati, ma ritengo che sarà più opportuno di trattarne in una prossima pubblicazione che intendo fare sul potere rifrangente e dispersivo delle combinazioni solforate.

Pisa. — Istituto di Chimica generale della R. Università. Giugno 1927.

BINAGHI R. — Azione dei composti polialogenati del metano e dell'etano sui magnesilderivati. - (Nota IV).

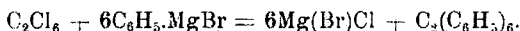
Ebbi già occasione di dimostrare che il CCl_4 (1) si comporta rispetto al $C_2H_5.MgBr$ in modo perfettamente analogo al $CH.Cl_3$, mentre col $C_6H_5.MgBr$, anzichè condurre al $C(C_6H_5)_4$, come era prevedibile, dà una serie di vari prodotti nettamente differenti gli uni dagli altri, i quali si riattaccano alla interessante questione dell'esistenza di composti ad atomo di carbonio trivalente e cioè: esafeniletano $(C_6H_5)_3.C.C(C_6H_5)_3$ trifenilmetilperossido $(C_6H_5)_3C.O_2.C(C_6H_5)_3$ e trifenilcarbinolo $(C_6H_5)_3C.OH$.

Si spiegò allora la reazione ammettendo in un primo tempo la formazione del trifenilclorometano, $(C_6H_5)CCl$; questo poi, con meccanismo analogo a quello ammesso da B. Oddo e da me (2) nella reazione tra

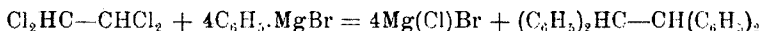
(1) Questa Gazzetta, **53**, 879 (1923). (2) Questa Gazzetta, **51**, 330 (1921).

CHI_3 e $CHBr_3$, fornisce esafeniletano insieme con bromobenzolo, che si riscontra pure tra i prodotti di reazione. E poichè si operava a contatto dell'aria, si spiegò allora anche la formazione di trifenilmetilperossido, come prodotto, cioè, di ossidazione dell'esafeniletano, o, meglio ancora, del trifenilmetile allo stato libero, nel momento in cui si stacca il cloro dal clorotrifenilmetano per formazione del sale aloide di magnesio. Si dimostrò infine che il trifenilcarbinolo altro non era che il prodotto idrolitico dello stesso clorotrifenilmetano.

Tali risultati mi hanno pertanto indotto a tentare, fra l'altro, la sintesi diretta dell'esafeniletano, mediante l'azione dell'esacloroetano, C_2Cl_6 sul $C_6H_5.MgBr$, secondo l'equazione:

$$C_2Cl_6 + 6C_6H_5.MgBr = 6Mg(Br)Cl + C_2(C_6H_5)_6.$$

Dico subito, però, che, per quante prove abbia fatto, sia operando fuori del contatto dell'aria, sia a diverse temperature in bagno di glicerina e fino a 180°, previa concentrazione del magnesiaco, liberandolo, per distillazione, dalla maggior parte del solvente, e sia anche operando con l'esabromoetano, che ho preparato per via elettrolitica col metodo recente proposto da M. Dussol ([3]), non sono riuscito nell'intento.

Pensai allora di studiare l'azione di altri cloroderivati, quali il bicloroetilene $C_2H_2Cl_2$, il tetracloroetilene C_2Cl_4 e il tetracloroetano $C_2H_2Cl_4$ sullo stesso $C_6H_5.MgBr$; ma di essi l'unico che abbia reagito è stato il tetracloroetano, il quale ha dato il tetrafeniletano secondo l'equazione:

$$Cl_2HC—CHCl_2 + 4C_6H_5.MgBr = 4Mg(Cl)Br + (C_6H_5)_2HC—CH(C_6H_5)_2$$

idrocarburo del quale ho preparato un derivato amminico e cioè il tetra-amido-tetrafeniletano $(NH_2.C_6H_4)_2HC—CH(NH_2.C_6H_4)_2$.

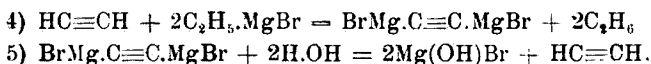
Estesi poi lo studio al comportamento di tutti i cloroderivati, fin qui da me usati, sul $C_2H_5.MgBr$, e con essi ottenni tutto un insieme di notevoli reazioni che qui pure descrivo.

L'azione del C_2Cl_6 sul $C_2H_5.MgBr$ si manifesta con lo sviluppo di etilene e di etano, oltre a bromuro di etile e ad acetilene, prodotti che ritengo si formino secondo le seguenti equazioni:

1) $Cl_3C—CCl_3 + 2C_2H_5.MgBr = Cl_2HC-CHCl_2 + 2Mg(Cl)Br + 2C_2H_4$
2) $Cl_2HC—CHCl_2 + C_2H_5.MgBr = C_2H_5Br + MgCl_2 + ClHC{:}CHCl$
3) $ClHC{:}CHCl + C_2H_5.MgBr = C_2H_5Br + MgCl_2 + HC{\equiv}CH$

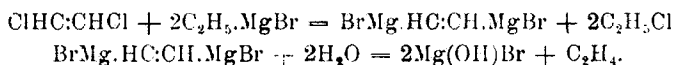
([3]) Bull., 35, 1618 (1924).

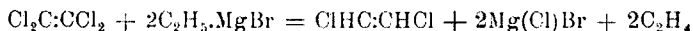
L'acetilene, però, a mano a mano che si svolge reagisce sul rimanente bromuro di magnesioetile, per dare bromoacetiluro di magnesio ed etano; infine l'acetiluro per azione dell'acqua dà acetilene e sale basico di Mg:

4) $HC\equiv CH + 2C_2H_5.MgBr = BrMg.C\equiv C.MgBr + 2C_2H_6$
5) $BrMg.C\equiv C.MgBr + 2H.OH = 2Mg(OH)Br + HC\equiv CH$.

Trattasi adunque di una vera e propria riduzione esercitata dal composto magnesiaco sul C_2Cl_6, paragonabile a quella esercitata dallo stesso $C_2H_5.MgBr$ sul CHI_3 e sul $CHBr_3$, già da ma constatata [4].

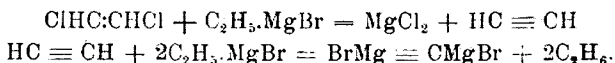
L'azione del $C_2H_2Cl_2$ è simile a quella del CHI_3 e del $CHBr_3$. Prodotti della reazione sono: etano, acetilene ed etilene, oltre a bromuro di etile e cloruro di etile; in altri termini, si verfica la condizione gia osservata nel caso dell'esacloro, vale a dire, formazione di bromoacetiluro di magnesio con sviluppo di etano e successivo sviluppo di aceti lene in seguito all'azione dell'acqua. In questo caso però durante l'azione di quest'ultima, contemporaneamente allo sviluppo di acetilene, si ebbe pure sviluppo di etilene con formazione di cloruro di etile.

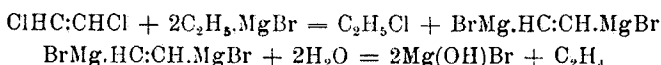
Bisogna quindi ammettere, come è stato ammesso per il CHI_3 e il $CHBr_3$ [5], che si formi un magnesilderivato del tipo $C_2H_2(MgBr)_2$, il quale, come si vede dalla formola, trae origine dalla sostituzione dei due atomi di cloro del bicloroetilene con due magnesili, MgBr, sostituzione che conduce alla contemporanea formazione del coloruro di etile e allo sviluppo di etilene per azione dell'acqua:

$$ClHC:CHCl + 2C_2H_5.MgBr = BrMg.HC:CH.MgBr + 2C_2H_5Cl$$
$$BrMg.HC:CH.MgBr + 2H_2O = 2Mg(OH)Br + C_2H_4.$$

L'azione del C_2Cl_4 sul $C_2H_5.MgBr$ si allontana in parte da quella del $C_2H_2Cl_2$, poichè nel primo tempo della reazione, anzichè avere il semplice sviluppo di etano, si ha una miscela gassosa di etilene ed etano, ciò che si spiega ammettendo pure la riduzione del tetracloroetilene in bicloroetilene, secondo l'equazione:

$$Cl_2C:CCl_2 + 2C_2H_5.MgBr = ClHC:CHCl + 2Mg(Cl)Br + 2C_2H_4$$

A questo punto si verifica la stessa reazione già ammessa precedentemente per il bicloroetilene:

(4) L. c. (5) L. c.

$$ClHC{:}CHCl + C_2H_5.MgBr = MgCl_2 + HC \equiv CH$$
$$HC \equiv CH + 2C_2H_5.MgBr = BrMg \equiv CMgBr + 2C_2H_6.$$

Per azione dell'acqua si ha sviluppo di ecetilene e di etilene, ciò che vuol dire che, oltre l'acetiluro di magnesio, si ha formazione del magnesilderivato dello stesso tipo $C_2H_2(MgBr)$:

$$ClHC{:}CHCl + 2C_2H_5.MgBr = C_2H_5Cl + BrMg.HC{:}CH.MgBr$$
$$BrMg.HC{:}CH.MgBr + 2H_2O = 2Mg(OH)Br + C_2H_4$$

Infine la stessa riduzione a bicloroetilene avviene col $C_2H_2Cl_4$; infatti, nella prima fase della reazione si ha solo sviluppo di etano, e con l'acqua parimenti sviluppo di acetilene e di etilene. È da ammettere quindi anche in questo caso la formazione dell'acetiluro di magnesio con sviluppo di etano:

$$HC \equiv CH + 2C_2H_5.MgBr = BrMgC \equiv C.MgBr + 2C_2H_6$$

PARTE SPERIMENTALE.

La tecnica delle diverse reazioni eseguite sul bromuro di magnesioetile è stata sempre la stessa; e poichè quella del bicloroetilene si può considerare come reazione tipo, alla quale si riconducono tutte le altre, così descrivo solo i particolari di essa.

La raccolta dei gas veniva effettuata con un sistema di bocce a spostamento munite di scala graduata e riempite di soluzione satura di cloruro di sodio. Ogni gas poteva essere raccolto, misurato e analizzato in condizioni indipendenti l'uno dall'altro. La lettura dei volumi dei gas si faceva dopo aver ripristinato nell'apparecchio di sviluppo la temperatura iniziale alla quale avveniva ogni singola reazione.

È da tener presente che ad ogni determinazione si è dato un valore relativo, più qualitativo che quantitativo. Per poter constatare la formazione del cloruro di etile, fra la valvola ad acido solforico dell'apparecchio di sviluppo e il sistema di bocce si innestò una bolla di Mohr, contenente alcool etilico purissimo a 95°, immersa in miscela frigorifera. Detta bolla comunicava con un tubo ad U prima dell'attacco al sistema di bocce e ciò ad evitare che un eventuale abbassamento di temperatura potesse provocare assorbimento della soluzione salina nella bolla di Mohr.

Delle reazioni eseguite col bromuro di magnesiofenile descrivo solo quella del tetracloroetano, l'unica che abbia dato risultati positivi.

I. *Bicloroetilene e cloruro di magnesioetile.* — Sul composto magnesiaco, ottenuto con gr. 11 ($^1/_{10}$) di C_2H_5Br e gr. 2,4 di Mg ($^1/_{10}$), si fecero agire gr. 4,85 (metà di $^1/_{10}$) di $C_2H_2Cl_2$, p. e. 58-59°, nel rapporto, cioè, di 2 mol. di magnesiaco per 1 mol. di cloroderivato. Si mantenne il pallone immerso in miscela di ghiaccio e sale (—12°). A mano a mano che il bicloroetilene viene a contatto del magnesiaco si ha regolare sviluppo di gas che si completò col riscaldamento. Il volume di gas raccolto fu di cc. 150 circa. Prima della lettura si agitò il gas nella soluzione salina contenuta nella boccia di raccolta, e ciò per sciogliere le eventuali tracce di vapori di etere trascinati durante la reazione; contemporaneamente si riportò il pallone a temperatura iniziale (—12°).

Il gas brucia con fiamma pallida, non arrossa il cloruro rameoso ammoniacale, nè il reattivo di Ilosvaj, per la ricerca dell'acetilene; non decolora l'acqua di bromo, nè riduce il reattivo di Bayer, nè colora quello di Denigès, per gli idrocarburi gassosi non saturi.

Un volume di alcool assoluto ne scioglie un volume e mezzo; non si condensa neppure mantenuto a —12°.

Sul prodotto di reazione si fece cadere a goccia a goccia acqua ghiacciata, mantenendo il pallone immerso in miscela di ghiaccio e sale (—12°). L'acqua provoca il precipitato di sale basico di magnesio e sviluppa un gas sotto forma di fumi bianchi, il cui volume totale fu di cc. 1650.

Esso ha odore fortemente agliaceo, brucia con fiamma molto fuliginosa; arrossa istantaneamente il cloruro rameoso ammoniacale ed il reattivo di Ilosvaj; decolora l'acqua di bromo e riduce il reattivo di Bayer e colora quello di Denigès. Nessun dubbio sulla presenza dell'acetilene.

In quanto all'etilene esso è stato riconosciuto agitando volumi noti di gas con cloruro rameoso ammoniacale di fresca preparazione e con acetone purissimo facendo con essi assorbire l'acetilene. Si fece uso di pipette di Hempel.

Dopo l'assorbimento il volume iniziale del gas si riduceva di quasi il 50 %. L'acetone usato dava abbondante precipitato di acetiluro d'argento col nitrato d'argento. Tanto l'acetiluro d'argento quanto quello di rame, ottenuto col cloruro rameoso, fatti essiccare lentamente su lamina di ferro, esplodevano appena secchi. Il gas non assorbito dava tutte le reazioni dell'etilene coi reattivi speciali per gli idrocarburi gassosi non saturi.

A operazione finita, l'acool contenuto nella bolla di Mohr, dopo leggera acidificazione con acido nitrico, si è intorbidato con nitrato

d'argento, ma solo dopo qualche tempo, ciò che confermò la formazione del cloruro di etile.

Il sale basico di magnesio fu disciolto con acido solforico diluito fino a reazione leggermente acida; la parte acquosa, separata da quella eterea, fu esaurita con etere e gli estratti eterei concentrati per distillazione. Il residuo, distillato frazionamente, oltre ad etere etilico, diede le seguenti frazioni:

1) circa 2 cc. a 38-39°;
2) » 0,3 » a 50-55°.

Residuo bruno che si decompone con odore caratteristico che ricorda quello di muffa. La prima frazione è dovuta a bromuro di etile, la seconda a tracce di bicloroetilene.

II. *Tetracloroetilene e bromuro di magnesioetile.* — Sul composto magnesiaco, ottenuto con gr. 11 ($^1/_{10}$) di C_2H_5Br e gr. 2,4 ($^1/_{10}$) di Mg, si fecero agire gr. 4,2 (la quarta parte di $^1/_{10}$) di C_2Cl_4 p. e. 119-121°, in rapporto cioè di 4 mol. di C_2H_5MgBr per 1 mol. di C_2Cl_4.

A freddo non si nota nessuna reazione apparente, lasciato a sè il miscuglio e meglio a caldo si svilupparono cc. 525 di gas, il quale viene assorbito in ragione di circa il 50 % dall'acido solforico concentrato e dall'acqua di bromo e dà nette tutte le reazioni dell'etilene; la parte non assorbita è costituita invece da etano.

Per azione dell'acqua si raccolsero cc. 1325 di gas, il quale è costituito da un miscuglio, a parti eguali circa di acetilene ed etilene.

Sciolto il sale basico di magnesio con acido solforico diluito e separata la parte acquosa da quella eterea, questa, concentrata e distillata frazionatamente, diede una frazione di circa 5 cc. a 38-39°, costituita da bromuro di etile, e un residuo bruno anch'esso di odore che ricorda quello di muffa. È stata positiva anche la reazione per il cloruro di etile.

III. *Tetracloroetano e bromuro di magnesioetile.* — Su $^1/_{10}$ di mol. di composto magnesiaco si fecero agire gr. 4,2 (la quarta parte di $^1/_{10}$) di $C_2H_2Cl_4$, p. e. 144° in ragione di 4 mol. di $C_2H_5.MgBr$ e 1 mol. di $C_2H_2Cl_4$. A freddo reagisce lentamente. Si riscaldò per 5 ore.

Nella prima fase della reazione si raccolsero cc. 230 di gas, costituito esclusivamente da etano; per azione dell'acqua cc. 1100 di gas, costituito da un miscuglio, a parti uguali, di acetilene e di etilene. Dagli estratti eterei si ebbe una sola frazione di cc. 1 e $^1/_2$ di bromuro di etile e tracce di tetracloroetano, oltre al residuo bruno di odore di muffa. È stata positiva anche la reazione del cloruro di etile.

IV. *Esacloroetano e bromuro di magnesioetile.* — Sul composto magnesiaco ed in ragione di $^1/_{10}$ di mol. si fecero agire gr. 4 ($^1/_6$ di $^1/_{10}$ di mol.) di C_2Cl_6 sciolto in etere anidro, in rapporto di 6 mol. di magnesiaco per 1 mol. di composto clorurato.

Il C_2Cl_6 reagisce a freddo, più facilmente a caldo. Si riscaldò per 5 ore. Durante la prima fase della reazione si raccolsero cc. 625 di un miscuglio, a parti uguali, di etilene ed etano; per azione dell'acqua il volume del gas fu di cc. 2100, costituito, a parti uguali, di acetilene ed etilene. Prodotti di reazione furono pure, separati dagli estratti eterei, il bromuro di etile, circa cc. 2, e cloruro di etile.

V. *Tetracloroetano e bromuro di magnesiofenile.* — Sul magnesilcomposto ottenuto con gr. 16 ($^1/_{10}$) di C_6H_5Br e gr. 2,4 di Mg ($^1/_{10}$), si fecero agire gr. 4,2 ($^1/_4$ di $^1/_{10}$ di mol.) di cloroderivato. A freddo non si manifesta reazione apparente. Si riscaldò per 4 ore in bagno d'olio a 130-135°, previa eliminazione, mediante distillazione, di quasi tutto l'etere del composto magnesiaco. Ciò si è potuto ottenere tappando l'estremità dell'apparecchio Grignard ed innestando un refrigerente a raccolta all'apertura dell'imbuto a rubinetto.

Durante la reazione non si ebbe affatto sviluppo di gas, mentre si formò un prodotto bianco-verdastro gelatinoso che si manteneva aderente al fondo del pallone. Lasciato il tutto raffreddare, si trattò con con ghiaccio pesto: precipitò il sale basico di magnesio, che fu disciolto con acido solforico diluito fino a reazione leggermente acida. Gli estratti eterei furono concentrati per distillazione ed il residuo sottoposto a distillazione in corrente di vapore. Passò solo del difenile, formatosi, come è noto, durante la preparazione del magnesiaco, mentre rimase nel pallone un prodotto di aspetto resinoso giallo rossastro, che, liberato dall'acqua, fu ripreso con alcool assoluto bollente.

La soluzione alcoolica lasciò per raffreddamento depositare un prodotto bianco-paglierino misto con goccioline rossastre; ripreso con nuovo alcool assoluto bollente, in presenza di carbone animale, si rapprese in massa amorfa, p. f. 207-208°, che, cristallizzata dal benzolo e conservata nel vuoto su acido solforico e paraffina, fuse a 209° che è il p. di f. del tetrafeniletano.

Dal prodotto puro ho fatto l'aminoderivato partendo dal tetranitrocomposto, ottenuto sciogliendo l'idrocarburo in acido nitrico fumante, riscaldando leggermente e precipitando con molta acqua.

Il tetranitro, lavato e disseccato nel vuoto, fuse a 334°. Grammi 2 si mescolarono con acqua in presenza di gr. 7 di stagno e di gr. 30 di acido cloridrico concentrato, poi si riscaldò.

L'aminoderivato, lavato e cristallizzato dall'alcool, fuse a 264°.

trov. %: C 78,95; H 6,84; N 14,39.
per $C_{26}H_{26}N_4$ calc. : 79,18; 6,85; 14,2.

Cagliari. — Istituto Chimico Farmaceutico e Tossicologico della R. Università.

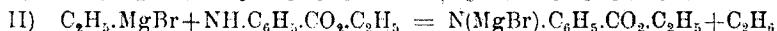
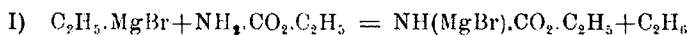
BINAGHI R. — Sui magnesiluretani. - (I).

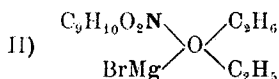
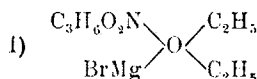
Per quanto risulta, fino ad oggi, non sono stati ottenuti i magnesiluretani, cioè i prodotti di reazione fra eteri dell'acido carbammico e composti magnesiaci dalla formola generale R.MgX. Mi sono così proposto di ottenerli, sospinto sopratutto dal fatto che alcuni uretani trovano già in terapia utili applicazioni, e perchè dai loro magnesiaci sarebbe stato facile avere non pochi derivati da poter sottoporre ad uno studio farmacologico.

Come primi termini ho preparato i magnesilderivati dell'uretano normale, $NH_2CO_2.C_2H_5$ e del feniluretano, $NH.C_6H_5.CO_2.C_2H_5$ e ne ho studiato il comportamento rispetto ad alcuni cloruri d'acidi, ad aldeidi, a chetoni e ad ester.

Date le nozioni che possediamo sul comportamento delle basi primarie e secondarie di fronte alle combinazioni organometalliche, era facile prevedere che le funzioni azotate $-NH_2$ e $=NH$, caratteristiche dei due uretani, dovessero trasformarsi negli aggruppamenti $-NH.MgX$ e $=N.MgX$ con sviluppo contemporaneo di idrocarburo ed in rapporto tale che ad ogni atomo di idrogeno attivo, contenuto nelle stesse funzioni azotate, corrispondesse una molecola d'idrocarburo, secondo le equazioni semplici:

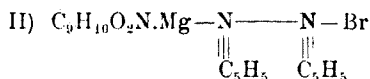
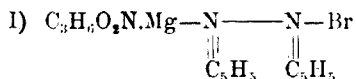
$$\text{I)}\quad C_2H_5.MgBr+NH_2.CO_2.C_2H_5 = NH(MgBr).CO_2.C_2H_5+C_2H_6$$

$$\text{II)}\quad C_2H_5.MgBr+NH.C_6H_5.CO_2.C_2H_5 = N(MgBr).C_6H_5.CO_2.C_2H_5+C_2H_6$$

Al magnesiluretano (I) e al magnesilfeniluretano (II) spettano le formole seguenti a tipo ossonio:

$$\text{I)}\quad \begin{matrix} C_3H_6O_2N \\ BrMg \end{matrix} \!\!>\! O \!<\!\! \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \qquad\qquad \text{II)}\quad \begin{matrix} C_9H_{10}O_2N \\ BrMg \end{matrix} \!\!>\! O \!<\!\! \begin{matrix} C_2H_6 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

mentre ai prodotti di addizione con la piridina, secondo il metodo originario di B. Oddo [1], spettano invece le formole bimolecolari a tipo ammonio:

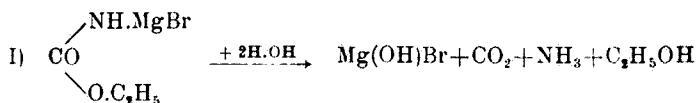
[1] Rend. Accad. Lincei, 5, 2, 100 (1904); Questa Gazzetta, 34, 420 (1904).

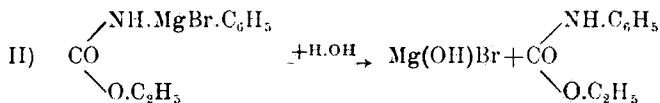
I) $C_3H_6O_2N.Mg-N\!=\!C_5H_5 \cdots N(Br)\!=\!C_5H_5$

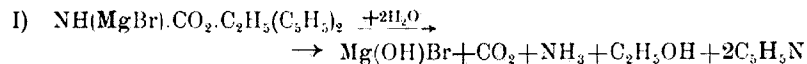
$$\text{I)}\ \ C_3H_6O_2N.Mg-\underset{\overset{|||}{C_5H_5}}{N}-\!\!\!-\!\!\!-\underset{\overset{||}{C_5H_5}}{N}-Br \qquad \text{II)}\ \ C_9H_{10}O_2N.Mg-\underset{\overset{|||}{C_5H_5}}{N}-\!\!\!-\!\!\!-\underset{\overset{||}{C_5H_5}}{N}-Br$$

I due uretani reagiscono energicamente sul bromuro di magnesioetile con regolare sviluppo di etano, che è stato misurato con l'apparecchio da me ([2]) proposto per la determinazione degli idrogeni attivi nelle molecole organiche.

I due magnesilderivati sono caratterizzati da una polvere bianca amorfa, che si forma appena gli uretani vengono a contatto del $C_2H_5.MgBr$; essi si possono facilmente raccogliere e purificare operando in condizioni speciali, come sarà detto nella parte sperimentale. Anche i prodotti di addizione con la piridina sono bianco-polverulenti, pur essi facili a raccogliere e purificare.

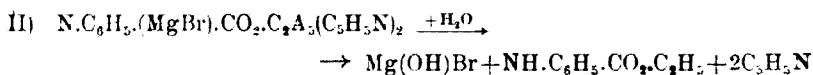
Di fronte all'azione dell'acqua si comportano in modo del tutto differente: il magnesiluretano (I) si decompone nel modo seguente:

$$\text{I)}\ \ CO\begin{matrix}\diagup NH.MgBr\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{+2H.OH} Mg(OH)Br+CO_2+NH_3+C_2H_5OH$$

e tale decomposizione si verifica in linea generale sempre quando l'idrolisi conduce a formazione di sale basico di magnesio; il magnesilfeniluretano (II) segue invece il comportamento regolare dei composti di Grignard:

$$\text{II)}\ \ CO\begin{matrix}\diagup NH.MgBr.C_6H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{+H.OH} Mg(OH)Br+CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_5\\ \diagdown O.C_2H_5\end{matrix}$$

L'analogia si ripete anche coi derivati piridici: il prodotto di addizione del magnesilderivato della serie grassa (I) si decompone secondo l'equazione:

$$\text{I)}\ \ NH(MgBr).CO_2.C_2H_5(C_5H_5)_2 \xrightarrow{+2H_2O}$$
$$\rightarrow Mg(OH)Br+CO_2+NH_3+C_2H_5OH+2C_5H_5N$$

quello della serie aromatica (II) segue invece il comportamento regolare dei prodotti di B. Oddo ([3]):

([2]) Ann. Chim. Appl, 15, 10, 423 (1925). ([3]) Loco citato.

$$\text{II)}\quad N.C_6H_5.(MgBr).CO_2.C_2H_5(C_5H_5N)_2 \xrightarrow{+H_2O}$$
$$\rightarrow Mg(OH)Br + NH.C_6H_5.CO_2.C_2H_5 + 2C_5H_5N$$

Per quanto riguarda poi l'andamento delle reazioni coi cloruri di acidi, con le aldeidi, coi chetoni e cogli ester, quelli almeno da me usati finora, posso dire subito che col magnesiluretano, ad eccezione dei primi, che hanno condotto regolarmente agli acilderivati, tutti gli altri hanno dato prodotti finali di reazione che si sono decomposti per azione dell'acqua. Fra i prodotti di decomposizione erano sempre compresi quelli provenienti dalla demolizione del radicale dell'uretano, vale a dire, anidride carbonica, ammoniaca e alcool etilico.

Questo modo di comportarsi, tutto particolare, del magnesiluretano, sempre quando, ripeto, l'idrolisi conduce a formazione di sale basico di magnesio, Mg(OH)Br può spiegarsi appunto ammettendo che l'alcalinità del mezzo liquido nel quale viene a trovarsi il prodotto finale di reazione sia tale da provocare la demolizione del radicale dell'uretano. Ed è noto in proposito che l'uretano per azione degli idrati alcalini si decompone appunto in anidride carbonica, ammoniaca e alcool etilico.

Non così avviene col magnesilfeniluretano, il quale dà invece in ogni caso prodotti stabili, cristallizzati, a punto di fusione netto, così da costituire un gruppo di composti azotati nuovi sui quali mi propongo di fare uno studio, per quanto sarà possibile, completo sia dal punto di vista fisico, come da quello chimico e farmacologico.

Forma pertanto argomento di questo primo lavoro lo studio del magnesiluretano, non che l'azione che su di esso esercitano il cloruro di acetile e quello di benzoile, l'aldeide acetica e quella benzoica, l'acetofenone e il benzofenone, l'acetato di etile e quello di benzile.

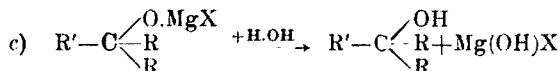
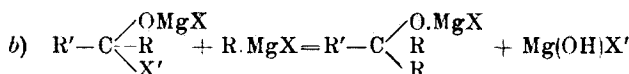
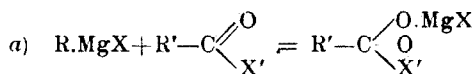
Mentre mi riservo di descrivere nella parte sperimentale la tecnica da me seguita, qui espongo il meccanismo di ogni singola reazione.

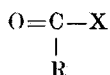
Magnesiluretano $NH.(MgBr).CO_2.C_2H_5$.

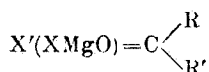
I. *Azione del cloruro di acetile.* — Il comportamento del cloruro di acetile, $CH_3.COCl$ non si è allontanato, come già si è detto, dall'andamento generale di reazione dei magnesilazotati; vale a dire, che, invece di condurre all'alcool terziario, come avviene coi comuni composti organomagnesiaci di Grignard, secondo la nota reazione:

$$a)\quad R.MgX + R'-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow X'\end{matrix} = R'-C\begin{matrix}\nearrow O.MgX \\ - O \\ \searrow X'\end{matrix}$$

$$b)\quad R'-C\begin{matrix}\nearrow OMgX \\ - R \\ \searrow X'\end{matrix} + R.MgX = R'-C\begin{matrix}\nearrow O.MgX \\ - R \\ \searrow R\end{matrix} + Mg(OH)X'$$

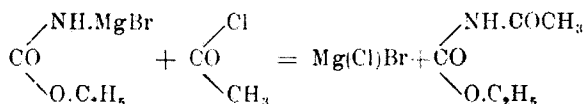
$$c)\quad R'-C\begin{matrix}\nearrow O.MgX \\ - R \\ \searrow R\end{matrix} \xrightarrow{+H.OH} R'-C\begin{matrix}\nearrow OH \\ - R \\ \searrow R\end{matrix} + Mg(OH)X$$

conduce al chetone, come ha dimostrato lo stesso B. Oddo ([4]) ottenendo dai magnesilpirroli e magnesilindoli prodotti chetonici. Avviene, cioè, la sostituzione del magnesile $-MgX$ ([5]) con l'acile per la presenza del doppio legame fra l'ossigeno e il carbonio:

$$\begin{matrix} O=C-X \\ | \\ R \end{matrix}$$

per cui in primo tempo si ottengono prodotti di addizione:

$$X'(XMgO)=C\begin{matrix}\nearrow R \\ \searrow R'\end{matrix}$$

e solo in seguito si ha eliminazione della parte minerale e l'unione dei due residui organici.

Anche G. Oddo ed E. Calderaro ([6]) recentemente ottennero la fenilamide per azione del cloruro di benzoile sulla magnesilamina, $MgI.NH_2$ attraverso il prodotto di addizione.

Io, come ho già detto, ho avuto l'acetiluretano secondo l'equazione:

$$CO\begin{matrix}\nearrow NH.MgBr \\ \searrow O.C_2H_5\end{matrix} + CO\begin{matrix}\nearrow Cl \\ \searrow CH_3\end{matrix} = Mg(Cl)Br + CO\begin{matrix}\nearrow NH.COCH_3 \\ \searrow O.C_2H_5\end{matrix}$$

L'acetiluretano, $C_5H_9O_2N$ si presenta in cristalli aghiformi, punto di fusione 77-78°. Il prodotto è già noto.

([4]) Ber. 43, 1012 (1910); Questa Gazzetta, 40, 353 (1910). ([5]) Questa Gazzetta, 42, 1, 716 (1912). ([6]) Questa Gazzetta, 53, I. 64 (1923).

Lo ottenne per la prima volta Salomon e Kretzschmar ([7]) riscaldando l'uretano con cloruro di acetile in tubo chiuso a 110°; in seguito Creath ([8]) pure riscaldando quantità equimolecolari di uretano e anidride acetica a 100°, infine Andreocci ([9]) con uretano e cloruro di acetile, molecola a molecola, a caldo, aumentando gradatamente la temperatura fino a 100° e quando non si aveva più sviluppo di acido cloridrico.

Non mi sono curato di analizzare il prodotto, perchè nessun dubbio è sorto in me sulla costituzione dello stesso. La forma cristallina, i caratteri di solubilità, il punto di fusione e, sopra tutto, il fatto che l'idrolisi non diede luogo affatto a precipitazione di sale basico di magnesio, mi sembrano per se stessi dati sufficienti ad assicurare che l'andamento della reazione è stato regolare e conforme al prevedibile.

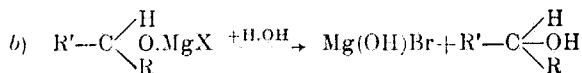
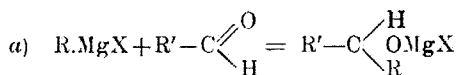
II. *Azione del cloruro di benzoile.* — Anche con questo cloruro di acido, come ho già pur detto, ho avuto l'acilderivato.

Il benzoiluretano, $C_{10}H_{11}O_3N$ si presenta sotto forma di foglioline aciculari corte; punto fusione 110°. Anch'esso è noto. Lo ottenne Losner ([10]) riscaldando fino ad evaporazione una soluzione alcoolica di tiobenzoiluretano $NH(C_7H_5O)CO.S.C_2H_5$ con ossido di piombo; Hantzsch ([11]) dal sodiouretano per azione del cloruro di benzoile; v. Pechmann e L. Vanino ([12]) con quantità equimolecolari di uretano, cloruro di benzoile e piridina riscaldando per 10-12 ore su bagno-maria.

I due acilderivati da me preparati pertanto non solo confermano il comportamento dei magnesilazotati rispetto ai cloruri d'acidi, ma dimostrano che essi si ottengono anche dai magnesilderivati.

III. *Azione dell'aldeide acetica.* — Come è pur noto, l'aldeide mi avrebbe dovuto condurre all'alcool secondario secondo l'equazione generale:

$$a)\quad R.MgX + R'-C\begin{cases}{}^{\nearrow}O\\ {}_{\searrow}H\end{cases} = R'-C\begin{cases}{}^{\nearrow}H\\ -OMgX\\ {}_{\searrow}R\end{cases}$$

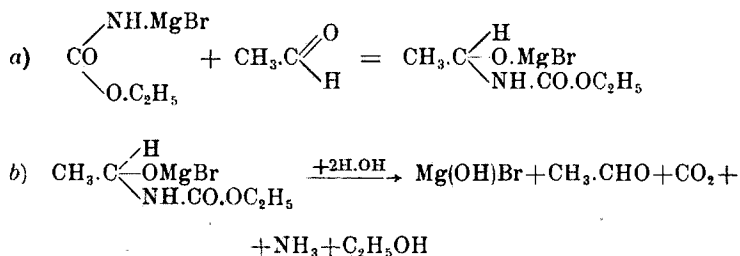
$$b)\quad R'-C\begin{cases}{}^{\nearrow}H\\ -O.MgX\\ {}_{\searrow}R\end{cases} \xrightarrow{+H.OH} Mg(OH)Br + R'-C\begin{cases}{}^{\nearrow}H\\ -OH\\ {}_{\searrow}R\end{cases}$$

se non che, prodotti di reazione, in seguito all'idrolisi, furono, oltre a sale basico di magnesio, aldeide acetica, tracce di paraldeide, anidride carbonica, ammoniaca e alcool etilico; si è quindi ripristinata l'aldeide

([7]) J. prakt. chem., 9, 299. ([8]) Ber., 8, 1182. ([9]) Rend. Accad. Lincei, 257-264 (1892). ([10]) J. prakt. Chem., 2, 10, 254. ([11]) Ber., 25, 926 (1893). ([12]) Ber. 28, 2383 (1895).

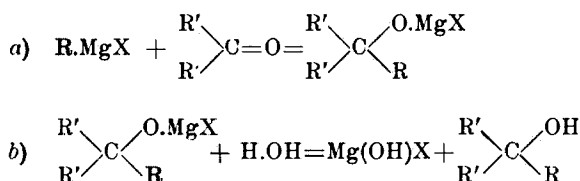
con demolizione del radicale dell'uretano. Per cui è da supporre che l'andamento della reazione sia stato il seguente:

$$a)\quad CO\begin{cases}NH.MgBr\\ O.C_2H_5\end{cases} + CH_3.C\begin{cases}{=}O\\ H\end{cases} = CH_3.C\begin{cases}H\\ O.MgBr\\ NH.CO.OC_2H_5\end{cases}$$

$$b)\quad CH_3.C\begin{cases}H\\ OMgBr\\ NH.CO.OC_2H_5\end{cases} \xrightarrow{+2H.OH} Mg(OH)Br+CH_3.CHO+CO_2+$$

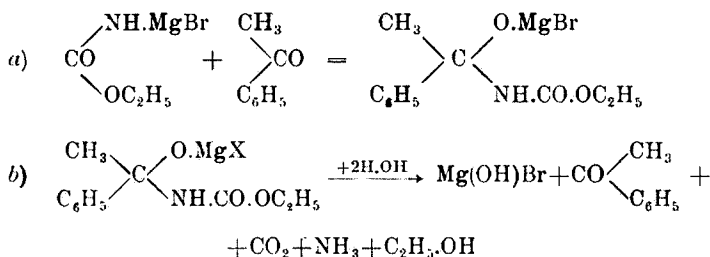
$$+NH_3+C_2H_5OH$$

IV. *Azione dell'acetofenone.* — Stando alle reazioni comuni ai chetoni si sarebbe dovuto ottenere l'alcool terziario attraverso il prodotto di addizione:

$$a)\quad R.MgX + \begin{matrix}R'\\ R'\end{matrix}\!\!>C=O = \begin{matrix}R'\\ R'\end{matrix}\!\!>C\begin{cases}O.MgX\\ R\end{cases}$$

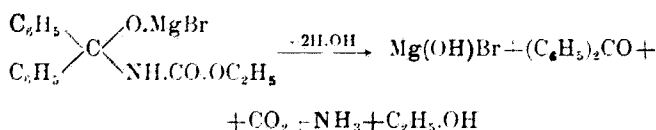
$$b)\quad \begin{matrix}R'\\ R'\end{matrix}\!\!>C\begin{cases}O.MgX\\ R\end{cases} + H.OH = Mg(OH)X + \begin{matrix}R'\\ R'\end{matrix}\!\!>C\begin{cases}OH\\ R\end{cases}$$

Si ebbe invece ricostruzione del chetone insieme coi prodotti di decomposizione dell'uretano; l'analogia si ripete adunque anche in questo caso e la reazione può esprimersi nei seguenti termini:

$$a)\quad CO\begin{cases}NH.MgBr\\ OC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>CO = \begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C\begin{cases}O.MgBr\\ NH.CO.OC_2H_5\end{cases}$$

$$b)\quad \begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C\begin{cases}O.MgX\\ NH.CO.OC_2H_5\end{cases} \xrightarrow{+2H.OH} Mg(OH)Br+CO\begin{cases}CH_3\\ C_6H_5\end{cases} +$$

$$+CO_2+NH_3+C_2H_5.OH$$

V. *Azione del benzofenone.* — Anche qui si è ricostruito il chetone e si ebbe la stessa demolizione dell'uretano. Per non ripetermi mi limito a riportare l'ultima fase della reazione:

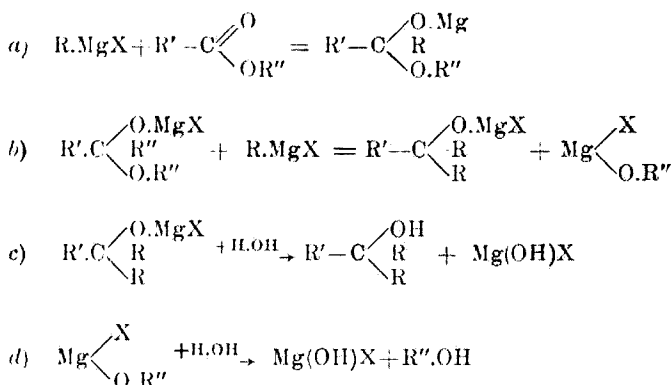
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C <\!\! \begin{matrix} O.MgBr \\ NH.CO.OC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{+2H.OH} Mg(OH)Br + (C_6H_5)_2CO +$$

$$+ CO_2 + NH_3 + C_2H_5.OH$$

VI. *Azione dell'acetato di etile.* — L'acetato di etile mi avrebbe dovuto dare l'alcool terziario, dato il pur noto comportamento degli ester, ad eccezione di quelli dell'acido formico ([13]), secondo lo schema generale:

$$a) \quad R.MgX + R'-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OR'' \end{matrix} = R'-C \begin{matrix} \diagup O.Mg \\ R \\ \diagdown O.R'' \end{matrix}$$

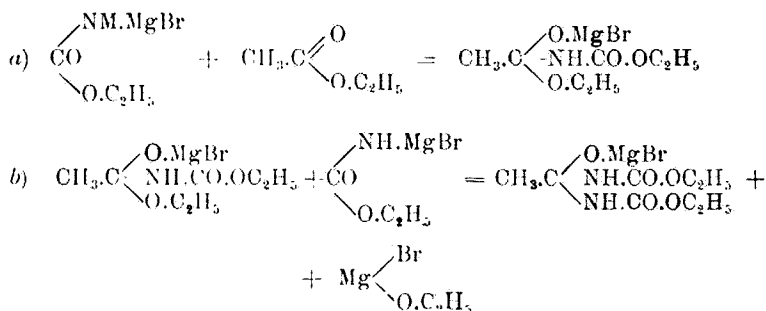
$$b) \quad R'.C \begin{matrix} \diagup O.MgX \\ R'' \\ \diagdown O.R'' \end{matrix} + R.MgX = R'-C \begin{matrix} \diagup O.MgX \\ R \\ \diagdown R \end{matrix} + Mg \begin{matrix} \diagup X \\ \diagdown O.R'' \end{matrix}$$

$$c) \quad R'.C \begin{matrix} \diagup O.MgX \\ R \\ \diagdown R \end{matrix} \xrightarrow{+H.OH} R'-C \begin{matrix} \diagup OH \\ R \\ \diagdown R \end{matrix} + Mg(OH)X$$

$$d) \quad Mg \begin{matrix} \diagup X \\ \diagdown O.R'' \end{matrix} \xrightarrow{+H.OH} Mg(OH)X + R''.OH$$

Ho invece separato acido acetico e i prodotti di decomposizione dell'uretano. Volendo quindi riprodurre lo schema speciale della reazione, esso è il seguente:

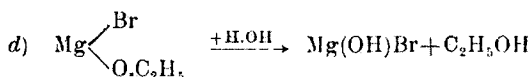
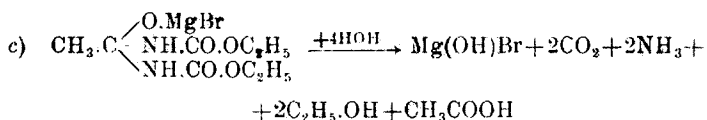
$$a) \quad CO \begin{matrix} \diagup NM.MgBr \\ \diagdown O.C_2H_5 \end{matrix} + CH_3.C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O.C_2H_5 \end{matrix} = CH_3.C \begin{matrix} \diagup O.MgBr \\ -NH.CO.OC_2H_5 \\ \diagdown O.C_2H_5 \end{matrix}$$

$$b) \quad CH_3.C \begin{matrix} \diagup O.MgBr \\ NH.CO.OC_2H_5 \\ \diagdown O.C_2H_5 \end{matrix} + CO \begin{matrix} \diagup NH.MgBr \\ \diagdown O.C_2H_5 \end{matrix} = CH_3.C \begin{matrix} \diagup O.MgBr \\ NH.CO.OC_2H_5 \\ \diagdown NH.CO.OC_2H_5 \end{matrix} +$$

$$+ Mg \begin{matrix} \diagup Br \\ \diagdown O.C_2H_5 \end{matrix}$$

([13]) Compt. Rend., 132-136 (1901); Ann. Chim. Phis., 24, 474 (1901).

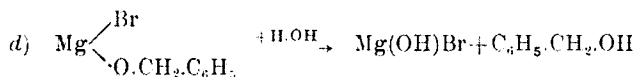
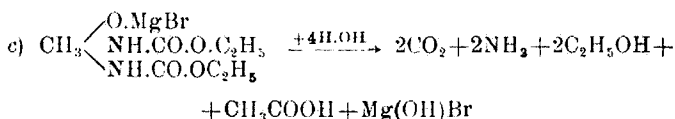
$$c)\quad CH_3.C\begin{cases}O.MgBr\\NH.CO.OC_2H_5\\NH.CO.OC_2H_5\end{cases}\xrightarrow{+4HOH}Mg(OH)Br+2CO_2+2NH_3+$$

$$+2C_2H_5.OH+CH_3COOH$$

$$d)\quad Mg\begin{cases}Br\\O.C_2H_5\end{cases}\xrightarrow{+H.OH}Mg(OH)Br+C_2H_5OH$$

VII. *Azione dell'acetato di benzile.* — Ho voluto ripetere la reazione col composto aromatico, sapendo che esso mi avrebbe condotto allo stesso alcool terziario. Il risultato fu, però, lo stesso; la sola differenza è rappresentata dalla formazione dell'alcool benzilico che ho potuto facilmente separere. Mi limito quindi a rappresentare l'ultima fase della reazione:

$$c)\quad CH_3\begin{cases}O.MgBr\\NH.CO.O.C_2H_5\\NH.CO.OC_2H_5\end{cases}\xrightarrow{+4H.OH}2CO_2+2NH_3+2C_2H_5OH+$$

$$+CH_3COOH+Mg(OH)Br$$

$$d)\quad Mg\begin{cases}Br\\O.CH_2.C_6H_5\end{cases}\xrightarrow{+H.OH}Mg(OH)Br+C_6H_5.CH_2.OH$$

PARTE SPERIMENTALE.

Magnesiluretano $NH.MgBr.CO_2.C_2H_5$.

1. *Determinazione dell'etano.* — Fu mia cura anzitutto determinare il volume dell'idrocarburo che si svolge durante la preparazione del magnesilcomposto. A tale scopo mi sono valso, come si è detto, dell'apparecchio da me proposto [14], sull'uso del quale rimando alla fonte originale.

Ho operato con $^1/_{250}$ di mol., cioè usando gr. 2,436 di C_2H_5Br, gr. 0,096 di Mg e gr. 0,356 di $C_3H_7O_2N$, molecola a molecola. L'uretano, disciolto in etere anidro, si fece cadere goccia a goccia sul $C_2H_5.Mg.Br$ agitando in modo da avere lo sviluppo di C_2H_6 regolare e lento. È prudente non aggiungere nuova soluzione se prima non è cessato lo sviluppo di gas prodotto dalla quantità precedentemente usata.

La reazione è violentissima; ogni goccia di soluzione di uretano

[14] Loco. citato.

provoca un sibilo quasi di ferro rovente introdotto nell'acqua; appena a contatto del magnesiaco, esso provoca un precipitato bianco che va lentamente sciogliendosi per agitazione.

A reazione finita il magnesiluretano è costituito da una polvere bianca uniforme che si raccoglie al fondo del pallone, al quale rimane aderente se non si ha cura di agitare continuamente.

Durante lo svolgimento dell'idrocarburo il pallone si mantenne immerso in acqua alla stessa temperatura di quella che circolava nei due refrigeranti dell'apparecchio di sviluppo e di quello di raccolta del gas.

I vapori di etere che potevano essere trascinati da quest'ultimo si condensavano nell'interno della buretta graduata.

La determinazione del gas in due rispettive preparazioni, operando su di $^1/_{250}$ di molecola, ha dato queste cifre:

1ª) C_2H_6 cc. 102 a 24° e 760 mm.

2ª) C_2H_6 cc. 104 a 24° e 751 mm.

Racc. a 0° e 760 mm.: 1ª) 91,01; 2ª) 83,82.

Per 1 atomo di H nel $NH_2.CO.OC_2H_5$ calc. 85,35.

2. *Magnesiluretano* $C_2H_5CO.ONH.(MgBr).O(C_2H_5)_2$. — Si fece una preparazione speciale operando su $^1/_{20}$ di molecola; si usarono, cioè, gr. 5,50 di C_2H_5Br, gr 1,20 di Mg in nastri e gr. 4,45 di $C_3H_7O_2N$ p. f. 51°. Si seguì la tecnica già descritta per la determinazione dell'idrocarburo.

Cessato lo sviluppo del C_2H_6 si riscaldò leggermente sullo stesso b. m., poi, ancora caldo, si versò il prodotto della reazione in una capsula ben asciutta mantenuta sotto campana in presenza di acido solforico e paraffina. Si decantò l'etere e si lavò due volte il magnesilderivato, costituito da una polvere bianca uniforme, con etere anidro, decantando volta per volta l'etere di lavaggio. Per ultimo si diseccò il prodotto nel vuoto su acido solforico e paraffina.

La decantazione e il lavaggio sono stati eseguiti con la massima rapidità possibile onde evitare l'azione dell'umidità dell'aria esterna.

All'analisi diede:

trov. %: Mg 1ª) 8,95; 2ª) 8.94. - N 1ª) 5,68; 2ª) 5,64.

per $C_3H_6O_2N.MgBr.O(C_2H_5)_2$ calc. %: Mg 9,02; N 5,26.

3. *Azione dell'acqua sul magnesiluretano.* — Si fece uso di pezzetti di ghiaccio. Non si ebbe affatto sviluppo di gas, ma solo precipitazione di sale basico di magnesio. Quest'ultimo fu disciolto con acido solforico diluito fino a reazione neutra. Lo strato acquoso fu ripetutamente agitato con etere fino ad esaurimento; esso diede positiva, anche a freddo, la reazione di Lièben per la ricerca dell'alcool etilico mediante forma-

zione di iodoformio, riconoscibile, oltre che dal colore e dall'odore, dalla forma cristallografica e dal p. di f. 119°; positiva la ricerca dell'ammoniaca col reattivo di Nessler, e sviluppo di anidride carbonica durante la soluzione del sale basico di magnesio con acido solforico diluito.

La parte eterea, concentrata per distillazione e mantenuta nel vuoto, non lasciò alcun residuo di uretano. Avremmo dovuto infatti ottenere il prodotto di partenza, mentre esso si è decomposto in alcool etilico, anidride carbonica e ammoniaca, per la ragione già esposta nella parte generale, con precipitazione di sale basico di magnesio.

4. *Composto piridico* $C_2H_5CO.O.NH.MgBr(C_5H_5N)_2$. — Preparato il magnesiluretano nelle condizioni già descritte ed operando con $^1/_{20}$ di mol , si aggiunsero gr. 7,9 di piridina pura anidra Kahlbaum, distillata nel momento, p. e. 115°, usando le precauzioni necessarie per evitare l'umidità dell'ambiente esterno, diluita con ugual volume di etere anidro; in ragione, cioè, di 2 mol. di piridina per 1 mol. di magnesilderivato.

Appena la piridina viene a contatto del magnesiaco si formano dei grumi bianchi, che vanno gradatamente aumentando fino a formare una massa densa che si raccoglie al fondo e sulle pareti del pallone.

Si riscaldò su b. m. per 2 ore, poi, ancora caldo, si decantò l'etere e si lavò due volte il prodotto della reazione con nuovo etere anidro. Si agitò tutta la massa e si versò su filtro a pieghe, mantenuto sotto campana in presenza di acido solforico e paraffina, lavando ancora con etere anidro. Il filtro insieme col prodotto si disseccò nel vuoto su acido solforico e paraffina.

Anche in questo caso la tecnica è stata eseguita nel modo più rapido possibile.

All'analisi diede:

trov. %: Mg 1a) 9,92; 2a) 6,97. - N 1a) 12,37; 2a) 12,18.

per $C_3H_6O_2N.MgBr(C_5H_5N)_2$ calc. %: Mg 6,85; N 12,00.

» $(C_5H_5N)_2.C_3H_6O_2N.MgBr.O(C_2H_5)_2$ » : 5,66; 9,90.

5. *Prodotto di reazione del cloruro di acetile* $C_3H_6O_2N.COCH_3$. — Sul magnesiluretano, ottenuto con gr. 11 ($^1/_{10}$) di C_2H_5Br, gr. 2,4 ($^1/_{10}$) di Mg e gr. 8,9 ($^1/_{10}$) di $C_3H_7O_2N$, si fecero agire gr. 7,85 ($^1/_{10}$) di CH_3COCl, molecola a molecola, distillato sul momento, p. e. 51-52°, al riparo dell'umidità esterna, e diluito con etere anidro.

Il cloruro d'acido reagisce lentamente provocando un precipitato bianco amorfo, insolubile nell'etere, che si raccoglie al fondo per agitazione. Basta mantenere il pallone immerso in acqua a temperatura ambiente. Si riscaldò per due ore a ricadere su b. m. e si lasciò a sè tutta una notte.

A reazione finita l'etere si separò incoloro, mentre al fondo si raccolse un prodotto oleoso, denso, di colore giallo-bruno trasparente. Si riprese con pezzetti di ghiaccio agitando fino a completa soluzione del prodotto oleoso. Lo strato etereo si separò limpido e colorato intensamente in giallo, quello acquoso pure limpido e leggermente colorato in giallo. Non si ebbe affatto precipitazione di sale basico di magnesio.

Separato lo strato etereo da quello acquoso, questo fu saturato con cloruro di sodio e agitato ripetutamente con etere fino ad esaurimento.

Gli estratti eterei furono da prima agitati con soluzione di bicarbonato di sodio, per decomporre le eventuali tracce di cloruro d'acido, poi con acqua distillata, infine concentrati per distillazione previa disseccazione con cloruro di calcio fuso. Il residuo, conservato nel vuoto su acido solforico in presenza di paraffina, lasciò un prodotto cristallino in aghi setacei raggiati, che furono ripresi con alcool a 95° bollente e carbone. Si separò in prismi, che, asciugati con carta e poi nel vuoto su acido solforico, fusero nettamente a 77-78°, che è il p. di f. dell'acetiluretano.

Si ebbe un rendimento di circa il 50 % rispetto al cloruro d'acido impiegato. Il prodotto è solubile in acqua, alcool ed etere.

Come si è detto nella parte generale, non si è creduto opportuno fare la determinazione dell'azoto, dato che le caratteristiche fisiche del prodotto corrispondono a quelle dell'acetiluretano, già noto.

6. *Prodotto di reazione del cloruro di benzoile* $C_3H_6O_2N.COC_6H_5$. — Sul magnesiluretano, ottenuto con gr. 11 ($^1/_{10}$) di C_2H_5Br, gr. 2,4 ($^1/_{10}$) di Mg e gr. 8,9 ($^1/_{10}$) di $C_3H_7O_2N$, si fecero agire gr. 14,5 ($^1/_{10}$) di $C_6H_5.COCl$, distillato sul momento, p. e. 200°, diluiti con egual volume di etere anidro, molecola a molecola.

Anche il cloruro di benzoile reagisce formando un precipitato bianco, che si raccoglie al fondo del pallone, al quale rimane aderente se non si ha la precauzione di agitare la massa a mano a mano che la soluzione del cloruro cade sul magnesil-uretano. Si riscaldò per sei ore e si lasciò a sè tutta una notte.

A reazione finita l'etere si separò perfettamente limpido e incoloro, mentre al fondo si era raccolto una magma grigio-verdastro che si sciolse molto lentamente col ghiaccio usato in pezzetti. Per agitazione l'etere si colorò in giallo-citrino. Non si ebbe affatto formazione di sale basico di magnesio.

La parte acquosa, separata da quella eterea, fu saturata con cloruro di sodio ed agitata con etere più volte fino ad esaurimento. Tutti gli estratti eterei, lavati da prima con bicarbonato alcalino, poi con acqua, furono concentrati per distillazione e conservati nel vuoto.

Il residuo cristallino fu ripreso con alcool a 45° bollente e con carbone; cristallizzo in foglioline corte aciculari, p. f. 110°. Solubile in alcool a 95°, etere, benzolo, ligroina, solubilissimo in alcool assoluto, insolubile in acqua anche bollente.

Il benzoiluretano, come si è detto nella parte generale, è anch'esso noto; non ci siamo quindi curati di analizzarlo sicuri dell'andamento regolare della reazione.

7. *Prodotto di reazione dell'aldeide acetica* $NH.CO_2.C_2H_5.CH_3.COH$. — Operando su $^1/_{10}$ di molecola ed in quantità equimolecolari, sul magnesiluretano si fecero agire gr. 4,4 di aldeide acetica. C_2H_4O p. e. 21-22° distillata precedentemente in presenza di qualche goccia di acido solforico diluito, secondo il metodo di Delepine, per liberarla dalla eventuale presenza di paraldeide.

Si mantenne il pallone immerso in miscela di ghiaccio e sale a —10° C., ed evitare che l'aldeide potesse evaporare, dato il suo punto basso di ebollizione. Anche l'aldeide provoca un abbondante precipitato bianco che bisogna mantenere in agitazione perchè non si attacchi al fondo del pallone. Si lasciò il tutto a sè per 24 ore. L'etere si separò colorato in giallo, mentre al fondo del pallone si raccolse uno strato grigiastro oleoso trasparente che non si distaccò neppure con forte agitazione. Si riscaldò per due ore. Si riprese con ghiaccio pesto e si distaccò il prodotto con una bacchetta: si ebbe abbondante precipitato di sale basico di magnesio, che fu disciolto con acido solforico diluito fino a reazione neutra. L'etere per agitazione si separò colorato in giallo.

Lo strato acquoso si esaurì con etere, mentre gli estratti eterei furono da prima agitati con soluzione di bisolfito sodico di fresca preparazione, che provocò abbondante produzione di prodotto di addizione, poi con soluzione di bicarbonato sodico, indi con acqua distillata. Per concentrazione si ebbe poco residuo di odore caratteristico di paraldeide, che distillò infatti a 123-124° e che non ridusse il nitrato di argento ammoniacale nè ridiede il colore alla fuxina decolorata. Evidentemente, queste tracce di paraldeide dovevano avere origine dall'aldeide acetica che si era ricostruita in seguito all'azione dell'acqua. La parte acquosa diede positiva la reazione di Lieben per l'alcool etilico, abbondante precipitato giallo-aranciato col reattivo di Nessler per la ammoniaca e sviluppo di anidride carbonica quando si sciolse con acido solforico diluito il sale basico di magnesio.

8. *Prodotto di reazione dell'aldeide benzoica* $NH.CO_2.C_2H_5.C_6H_5.COH$. — Anche in questo caso si operò con $^1/_{10}$ di molecola, per cui sul magnesil-uretano si fecero agire gr 10,6 ($^1/_{10}$) di aldeide benzoica distillata sul momento ed al riparo della umidità esterna, p. e. 179°, mo-

lecola a molecola. L'aldeide provoca un precipitato bianco. Si riscaldò per 14 ore e si ottenne un prodotto costituito da un magma verde-giallastro, che non si distaccò neppure per forte agitazione.

Per aggiunta di ghiaccio si ebbe abbondante precipitato di sale basico di magnesio, che fu disciolto con acido solforico diluito fino a reazione neutra.

La tecnica di estrazione e di lavaggio fu simile a quella descritta per l'aldeide acetica. Il residuo lasciato dallo strato etereo complessivo, ottenuto per distillazione, non cristallizzò per quanto a lungo conservato nel vuoto. Esso fu quindi ripreso con poco etere e sottoposto a corrente di vapore. Dal distillato si separò dell'aldeide benzoica riconosciuta all'odore caratteristico, al p. di e. 179° e al fenilidrazone p. f. 156°, ottenuto in aghi sottili per azione dell'acetato di fenilidrazina in soluzione idroalcolica calda. La parte acquosa diede positiva la reazione di Lieben, positiva quella dell'ammoniaca e dell'anidride carbonica; acidificata con acido cloridrico concentrato lasciò precipitare un prodotto bianco, che, cristallizzato dall'acqua bollente, fuse a 121°, costituito da acido benzoico.

9. *Prodotto di reazione dell'acetofenone* $NH.CO_2.C_2H_5.C_6H_5.CH_3COH$. — Su $^1/_{10}$ di mol. di magnesiluretano si fecero agire gr. 12 ($^1/_{10}$) di acetofenone distillato sul momento, p. e. 198-199°, molecola a molecola, diluito con etete anidro. Il chetone provoca un precipitato bianco che va aumentando col riscaldamento.

Si riscaldò per 2 ore e si lasciò a sè tutta una notte. L'etere si separò perfettamente limpido e incoloro. Il prodotto della reazione fu ripreso con ghiaccio pesto; si ebbe precipitato di magnesia, che fu disciolto con acido solforico diluito fino a reazione neutra.

La parte acquosa diede positiva la reazione di Lieben per l'alcool etilico, positiva quella per l'ammoniaca e pure positiva quella per l'anidride carbonica. Gli estratti eterei, concentrati per distillazione, lasciarono un residuo costituito da acetofenone, che abbiamo riconosciuto all'odore e al p. di e. 198-199°.

10. *Prodotto di reazione del benzofenone* $NH.CO_2.C_2H_5(C_6H_5)_2COH$. — Sul magnesiluretano, operando con $^1/_{40}$ di mol. si fecere agire gr. 4,55 di $C_{13}H_{10}O$, p. f. 49° ($^1/_4$), molecola a molecola, sciolto in etere anidro. Il composto magnesiaco per azione del chetone si rapprende in una massa granulosa bianca, che si raccoglie al fondo del pallone se non si ha cura di agitare ripetutamente. Si riscaldò per 8 ore, e si lasciò a sè tutta una notte.

Il prodotto della reazione è costituito da un magma grigiastro, mentre l'etere si separò completamente limpido e incoloro. Ripetuta la

tecnica già descritta per quanto riguarda la precipitazione del sale basico di magnesio, con ghiaccio pesto, la soluzione dello stesso con acido solforico diluito e la concentrazione degli estratti eterei, questi ultimi non lasciarono che dei cristalli, che dall'alcool a 95° si ebbero lunghi, quadrangolari, trasparenti, di odore aromatico, p. f. 49° dovuti a benzofenone.

La parte acquosa diede positive tutte le reazioni per l'alcool etilico, l'ammoniaca e l'anidride carbonica.

11. *Prodotto di reazione dell'acetato di etile* $(NH.CO_2.OC_2H_5)_2CH_3COH$. — Preparato il magnesiluretano con $^1/_{10}$ di mol., si fecero agire gr. 4,4 (mezza mol. di $^1/_{10}$) di $C_4H_8O_2$, p. e. 77°, in ragione, cioè, di due mol. di magnesiaco per una di ester. Prima di fare agire quest'ultimo si separò la maggior parte dell'etere dal magnesiaco per distillazione. Si mantenne il pallone immerso in miscela di ghiaccio e sale, poi si riscaldò a 77-78° per 12 ore.

Anche in questo caso si ebbe l'etere incoloro ed un prodotto magmoso giallastro al fondo del pallone.

Il trattamento con ghiaccio pesto provocò abbondante formazione di sale basico di magnesio, che fu disciolto con acido solforico diluito. Gli estratti eterei, concentrati seguendo la tecnica già descritta, lasciarono piccolo residuo, che, frazionatamente, separò due frazioni nette: a 70-77°, costituita da etere acetico, e a 117-118°, costituita da acido acetico. Quest'ultimo fu riconosciuto anche all'odore e alla trasformazione in etere acetico per saturazione con carbonato sodico, evaporazione a secchezza e trattamento con acido solforico ed alcool etilico a caldo; infine per la colorazione rossa che diede con soluzione diluita di cloruro ferrico e che diventò gialla per aggiunta di acido cloridrico.

Nella parte acquosa fu constata la presenza di alcool etilico, ammoniaca e anidride carbonica.

12. *Prodotto di reazione dell'acetato di benzile* $(NH.CO_2.OC_2H_5)_2CH_3.COH$. — Con questa reazione si doveva ottenere lo stesso alcool terziario della reazione precedente; essa è stata eseguita per vedere se l'andamento della stessa procedesse o meno regolarmente operando nelle stesse condizioni. Su $^1/_{10}$ di molecola di magnesiaco si fecero quindi agire gr. 7,50 (mezza mol. di $^1/_{10}$) di acetato di benzile, p. e. 206°. Dagli estratti eterei si potè separare una frazione a 206° che è il p. di e. dell'alcool benzilico caratterizzato dall'odore e dalla sua trasformazione in acido benzoico per ossidazione con acido cromico in soluzione acetica bollente.

I caratteri della parte acquosa sono rimasti invariati nei riguardi della decomposizione del radicale dell'uretano.

Cagliari. — Istituto Chimico Farm. e Tossicol. della R. Università Luglio 1927.

VITERBI Emilio e KRAUSZ Giuseppe. — **Sullo stato dei cromati e dell'anidride cromica in soluzione. Ricerche sull'assorbimento visibile ed ultravioletto delle loro soluzioni.**

Numerose investigazioni sono state eseguite allo scopo di chiarire in quale stato si trovino l'acido cromico ed i cromati in soluzione, ma i risultati ottenuti sono quanto contraddittori fra di loro, di modo che ancor oggi il problema non è stato definitivamente risolto. Riassumiamo brevemente le più importanti fra queste ricerche.

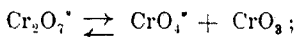
P. Walden mediante misure di conducibilità [1] ha dimostrato il comportamento anormale delle soluzioni acquose di bicromato potassico e di acido cromico libero; supponendo che quest'ultimo abbia in soluzione la formula H_2CrO_4 esso si comporterebbe come un forte acido monobasico. Ostwald [2] spiega, invece, i valori della conducibilità molecolare trovati da Walden, ammettendo che l'acido cromico nelle soluzioni acquose sia presente come $H_2Cr_2O_7$ dissociato negl'ioni $H^{\cdot}$ e Cr_2O_7'' e tale ipotesi egli trova confermata da determinazioni da lui eseguite del punto di congelamento di tali soluzioni e da osservazioni colorimetriche. Questo punto di vista fu ripreso parecchi anni più tardi da T. Costa [3] come risultato di determinazioni del punto di ebullizione e di conducibilità a 0° delle soluzioni acquose non troppo concentrate di acido cromico.

A. Miolati ed E. Mascetti [4] determinando la variazione della conducibilità specifica dell'acido cromico durante la sua neutralizzazione progressiva con soda caustica, hanno trovato che presenta un minimo corrispondente ad un equivalente di Na per molecola di CrO_3. Per lo stesso rapporto molecolare esistono pure delle piegature nella curva della concentrazione di $H^{\cdot}$ misurata elettrometricamente da Margaillan [5] in quella crioscopica determinata da Cornec [6], come anche in curve di altre proprietà fisiche. Questi risultati tendono a confermare l'esistenza in soluzione acquosa dell'acido $H_2Cr_2O_7$.

Qualche anno più tardi A. Abegg e A. J. Cox [7] dai risultati di esperienze sulla scomposizione idrolitica del cromato mercurico in sale

(1) Z. physik. Chem., 2. 70 (1888). (2) Z. physik. Chem., 2, 78-80 (1888).
(3) Questa Gazzetta, 36, I, 535 540 (1906). (4) Questa Gazzetta, 31, I, 93, 139 (1901).
(5) Compt. rend., 157, 994 (1913). (6) Ann. chim. phys. (8) 29, 491; 30, 63 (1913).
(7) Z. physik. Chem., 48. 725-34 (1904).

basico ed acido cromico libero, ritornarono al punto di vista di Walden ed ammisero nelle soluzioni di $K_2Cr_2O_7$ l'esistenza dell'equilibrio

$$Cr_2O_7'' \rightleftarrows CrO_4'' + CrO_3 ;$$

in una soluzione 0,01 mol. esisterebbero ioni Cr_2O_7'' soltanto per l'1 % del suo contenuto in cromo ed in una soluzione 0,001 mol. tutto il bicromato sarebbe praticamente scisso. J. Sand e K. Kaestle ([8]), invece, da misure delle concentrazioni degl'ioni idrogenici ricavate dalla velocità di separazione dell'iodio dal miscuglio ioduro-iodato potassico, dedussero che il bicromato potassico nelle soluzioni si trovi solo in piccola parte idrolizzato secondo l'eguaglianza $Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot}$.

E. Spitalsky determinò la concentrazione degl'ioni idrogenici in diverse soluzioni di acido cromico e di cromati servendosi del metodo di Bredig e Fraukel della catalisi dell'etere diazo-acetico, ed arrivò alla conclusione che l'acido cromico libero in soluzione diluita è presente principalmente sotto forma di acido bicromico bibasico, il quale già alla diluizione di 500 l. possiede ambedue i suoi idrogeni completamente dissociati. Le soluzioni di bicromato potassico molto diluite conterrebbero il sale neutro di questo acido. In piccola quantità si avrebbe anche la seguente reazione $H_2O + Cr_2O_7'' \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot}$ ed in piccolissima quantità anche l'altra $CrO_4'' + H^{\cdot} \rightleftarrows HCrO_4'$. J. Lundberg ([10]) ha misurata la concentrazione degl'ioni ossidrilici nelle soluzioni di cromato potassico dalla velocità di saponificazione dell'acetato di etile, ma non ne ha potuto trarre alcuna definitiva conclusione.

Dai risultati ottenuti con quattro differenti metodi M. S. Sherril ([11]), invece, tra l'altro conclude che l'ione idrocromato è uno dei costituenti principali delle soluzioni dei cromati; in una soluzione 0,1 molecolare di bicromato potassico approssimativamente il 15 % del sale esiste come idrocromato e 85 % come bicromato, mentre in una soluzione 0,01 molecolare l'idrocromato è contenuto nella proporzione del 45 %. Anche secondo K. Beck e Stegmüller ([12]) le soluzioni acquose di CrO_3 di media concentrazione contengono prevalentemente ioni $H^{\cdot}$ e $HCrO_4'$ e quelle diluite di bicromato sodico sono da considerarsi come soluzioni di monocromato acido di sodio, nelle quali il contenuto di ioni idrogenici dipende dalla debole dissociazione secondo lo schema: $HCrO_4' = H^{\cdot} + CrO_4''$.

([8]) Z. anorg. Chem.. **52**, 101-23 (1907). ([9]) Z. anorg. Chem., **54**, 265-314 (1907).
([10]) Z. anorg. Chem., **55**, 426-36 (1907). ([11]) J. Am. Chem Soc., **29**, 1641-75 (1907).
([12]) Arb. Kais. Gesundh., **34**, 446 (1910); Z. Elektrochem., **17**. 843-8 (1911)

Delle minuziose ricerche colorimetriche furono intraprese più tardi da W. M. Dehn ([13]) che tra l'altro conclude come « le soluzioni molto diluite di tutti i cromati contengono soltanto molecole o ioni cromato ». Da determinazioni sulla rifrazione e sul volume molecolari di soluzioni diluite, invece, A. K. Datta e N. Dhar ([14]) hauno dedotto che l'acido cromico ed il bicromato in soluzione si dissociano in ioni Cr_2O_7'', ciò che fu anche confermato da Dhar mediante misure cinetiche sulla ossidazione degli acidi formico ed ossalico mediante l'acido cromico. Alcuni anni più tardi ([15]), però, quest'ultimo autore formulò invece l'ipotesi secondo la quale le soluzioni acquose di acido cromico conterrebbero ioni H ed $HCrO_4'$, quest'ultimo dissociato soltanto in minimo grado in H e CrO_4'', ipotesi questa già precedentemente esposta nel « Handbuch der Anorganischen Chemie » di Abegg-Auerbach ([16]).

Pure rivolte allo studio della costituzione delle soluzioni dei cromati, bicromati ed anidride cromica sono alcune ricerche sul loro assorbimento visibile ed ultravioletto. H. C. Jones e W. W. Strong ([17]) hanno trovato che le soluzioni diluite di monocromato e di bicromato potassico seguono la legge di Beer; il monocromato in soluzioni concentrate mostra, invece, una considerevole deviazione da tale legge.

Assai importanti ed estese sono le ricerche spettrografiche eseguite da A. Hantzsch e R. H. Clark ([18]) e più tardi da A. Hantzsch ([19]): per la regione ultravioletta è stato impiegato il metodo qualitativo di Hartley-Baly, mentre per quella visibile sono state anche eseguite determinazioni quantitative mediante lo spettrofotometro Martens-Grünbaum. Dalle ricerche esposte nel primo di questi lavori è risultato principalmente che « le soluzioni di anidride cromica in acqua ed in acido solforico diluito sono otticamente identiche fra loro, ed anche ad una soluzione di bicromato potassico debolmente acida. Soltanto le soluzioni puramente acquose di bicromato mostrano una minima differenza nel senso che tenderebbero ad avvicinarsi alle soluzioni di monocromato. Le soluzioni di monocromato in acqua, alcali ed alcool metilico sono completamente diverse in tutte le concentrazioni dalle soluzioni di bicromato e di acido cromico, ma fra loro otticamente identiche, meno una piccola differenza nelle soluzioni acquose nel senso che si avvicinerebbero a quelle di bicromato ». Inoltre le soluzioni di monocromato,

([13]) J. Am. Chem. Soc., **36**, 829-47 (1914). ([14]) J. Am. Chem, Soc, **38**, 1303-8 (1916). ([15]) Z. anorg. Chem., **121**, 99-102 (1922). ([16]) IV, **I** (seconda metà) 306-11 (1921). ([17]) Physik. Z., **10**, 499-503 (1909). ([18]) Z. physik. Chem., **63**. 367-81 (1908). ([19]) Z. physik. Chem., **72**, 362-80 (1910).

di bicromato e di anidride cromica seguirebbero completamente la legge di Beer entro un esteso campo di concentrazioni.

Da questi risultati gli autori derivano che, indipendentemente dalla teoria della dissociazione, il triossido di cromo si trova in soluzione esclusivamente come $H_2Cr_2O_7$, il bicromato come $K_2Cr_2O_7$ e che nelle soluzioni alcaline esistono unicamente i monocromati. Nelle soluzioni puramente acquose il bicromato si idrolizza in estremamente piccole quantità secondo la reazione: $K_2Cr_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2KHCrO_4$, ciò che spiega la loro debole reazione acida, mentre la reazione debolmente alcalina delle soluzioni acquose di monocromato è dovuta alla formazione di piccole quantità di monocromato acido: $K_2CrO_4 + H_2O \longrightarrow$ $\longrightarrow KOH + KHCrO_4$, il quale in parte si anidrizza in bicromato: $2KHCrO_4 \longrightarrow H_2O + K_2Cr_2O_7$.

Nel secondo lavoro, invece, Hantzsch trova che le soluzioni di acido cromico e di bicromato non seguono la legge di Beer e ciò egli attribuisce alla trasformazione degl'ioni Cr_2O_7'' in CrO_4'' e Cr_3O_{10}'', scomposizione questa che avviene in piccole quantità, e sarebbe dipendente dalla diluizione delle soluzioni e dalla concentrazione degl'ioni idrogenici presenti. La legge di Beer vale, invece, per soluzioni fortemente alcaline di monocromato.

Oltre ai lavori citati, numerose altre ricerche, sia qualitative che quantitative, sono state eseguite sull'assorbimento delle soluzioni dei cromati e dei bicromati ([20]), ma fuorchè un brevissimo cenno all'assorbimento nell'ultravioletto fatto da Massol e Faucon ([21]), tutte le altre sono più antiche e vertono esclusivamente sull'assorbimento visibile, che è limitato alle sole regioni azzurra e violetta ed offre caratteristiche ben poco importanti.

Per questo e per i dati contradittori riguardo alla legge di Beer contenuti nei due lavori di Hantzsch e Clark e di Hantzsch, abbiamo ritenuto opportuno di riprendere l'argomento, eseguendo delle ricerche spettrofotometriche non solamente nella regione visibile, ma anche in quella ultravioletta, prima d'ora mai esplorata con metodi quantitativi.

([20]) Vedi: *Kayser*, Handbuch der Spectroscopie, 3, 404 (1905). *Abegg-Auerbach*. Handbuch der Anorg. Chemie, 4, 1, 303. ([21]) Compt. rend., 157, 332 (1913); Bull. soc. chim. (4), 15, 147-48.

PARTE SPERIMENTALE.

Il metodo impiegato nelle seguenti ricerche è quello spettrofotometrico di Victor Henri [22] ed il dispositivo sperimentale quello stesso usato da uno di noi in un suo precedente lavoro [23].

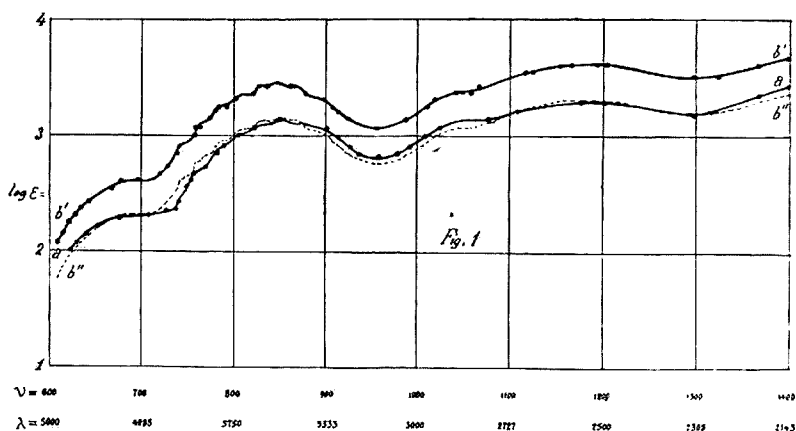
Tutte le sostanze impiegate sono state purificate fino a costanza ottica; per le soluzioni venne usata esclusivamente acqua bidistillata, che lasciava passare senza alcuna attenuazione anche la riga 2144,4 I. Å. del cadmio.

Spettro di assorbimento dell'anidride cromica.

L'anidride cromica impiegata nelle presenti ricerche venne preparata mediante aggiunta di acido soltorico puro concentrato ad una soluzione concentrata di $K_2Cr_2O_7$, lavata ripetutamente con acido nitrico concentrato fino a che il filtrato è risultato completamente esente da acido solforico, pressata su piatto poroso ed infine riscaldata a bagno maria fino a completa eliminazione dell'acido nitrico. La presenza anche di piccole traccie di quest'ultimo avrebbe potuto influire assai sullo spettro di assorbimento dell'anidride cromica, dato che l'acido nitrico presenta una forte banda nell'ultravioletto.

Vennero spettrografate soluzioni acquose mol 1000 e mol 10000. I risultati quantitativi sono riportati nella seguente tabella; nella prima colonna sono date le lunghezze d'onda in Ångström (1 Å = 0,1 μμ), nella seconda le frequenze ($\nu = \frac{c}{\lambda} 10^{12}$) e nella terza i coefficienti di assorbimento molecolare ε, definiti dalla relazione $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$, dove I_0 ed I sono rispettivamente le intensità del raggio luminoso prima e dopo il passaggio attraverso la soluzione, c la concentrazione in molecole per litro e d lo spessore della soluzione in centimetri; nell'ultima colonna sono riportati i logaritmi di tali coefficienti.

(22) Physik. Z., **14**, 515-16 (1913). (23) *E. Viterbi*, questa Gazzetta, **55**, 127-35 (1925).

λ in Å	ν	ε	log. ε	λ in Å	ν	ε	log. ε
2145	1398,6	2709.3	3,433	3640	824,2	1161.1	3,065
2195	1366,7	2259.0	3.354	3725,5	805,2	1000,47	3,0002
2282	1314,6	1625,6	3,211	3796	790,3	812,78	2.910
2313	1297,0	1521,2	3,182	3827	783,9	700.34	2,845
2498	1201,0	1942,2	3,288	3869	775,4	700,34	2.845
2550	1176,4	1942,2	3,288	3900	769.2	541,85	2,734
2709	1107,4	1625,6	3,211	3961	757,4	466.89	2,669
2786	1076,8	1400,7	3,146	3973	755,1	406,39	2,609
2926	1025,3	1161,1	3 065	4000	750,0	350,17	2.544
2973	1009,1	1000,47	3,0002	4046	741,5	270.93	2,433
3024	992,1	812.78	2,910	4061	738,7	233,45	2,368
3061	980,1	700,34	2,845	4122	727,8	225,90	2.354
3132	957,9	677 32	2.831	4236	708.2	203,20	2,308
3203	936,6	700,34	2.845	4432	676.9	194,22	2,288
3236	927,1	812,78	2.910	4590	653.6	162,56	2.211
3283	914,1	1000,47	3,0002	4678	641,3	140.07	2,146
3330	900,9	1161,1	3,065	4753	631,2	116,11	2,065
3525	851,1	1400,7	3,146	4808	624.0	100,047	2,0002

Con i dati della precedente tabella è stata costruita la curva *a* della fig. 1. Da essa risulta come lo spettro di assorbimento visibile ed ultravioletto dell'anidride cromica in soluzione acquosa consta principalmente di tre larghe bande: una prima che dal giallo, ove s'inizia con ripido pendio l'assorbimento, si estende fino ad un minimo situato a $\lambda = 3132$ Å, una seconda che da tale minimo arriva ad un altro a circa $\lambda = 2313$ Å ed una terza che a partire da tale lunghezza d'onda si protende verso l'ultravioletto estremo.

La prima di esse presenta un notevole flesso nella regione violetta ed inoltre sette striscie analoghe, sebbene più deboli, a quelle delle

bande visibile ed ultravioletta media del permanganato potassico. Con grande accuratezza furono determinate le lunghezze d'onda dei centri di queste striscie ed a tale scopo fu di grande ausilio lo spettro ultravioletto continuo fornito dalla scintilla ad alta frequenza sott'acqua [24] fra elettrodi di alluminio o di rame. Come spettro campione venne usato quello della scintilla condensata fra elettrodi di ferro e cadmio. Riportiamo le medie di molte di tali misure.

Striscie	1	2	3	4	5	6	7
λ in Å	4046	3944,5	3832,0	3725,5	3625.8	3525	3430 ca
ν	741,5	760,5	782,9	805,2	827,4	851,1	874,6 ca
Diff.	19,0	22,4	22,3	22,2	23,7	23,5	

Le striscie che più nettamente si osservano negli spettrogrammi sono le 2, 3, 4 e 5; più deboli e sfumate le 1 e 6. La striscia 7 è assai debole e riesce visibile solamente nelle lastre sviluppate in modo da ottenere i massimi contrasti.

Come risulta dai dati sopra riportati, le differenze tra le frequenze ν dei centri delle successive striscie sono tutte sensibilmente eguali fra di loro, sopratutto se si considerano quelle relative alle striscie 2, 3, 4 e 5, che sono le più nette ed i cui centri risultano quindi più esattamente misurabili. Tali differenze sono rispettivamente 22,4, 22,3 e 22,2, con una media di 22,3, che corrisponde bene alla media di tutte le differenze, che è eguale a 22,18. La serie delle 7 striscie può quindi essere rappresentata dalla seguente relazione:

$$\nu = 805,2 \pm 22,3\ n$$

dove n = 1, 2, 3, dalla quale si calcolano i seguenti valori di ν:

Striscie	1	2	3	4	5	6	7
ν calc.	738,3	760.6	782,9	805,2	827,5	849,8	872,1

valori che corrispondono molto bene a quelli trovati.

Dal raffronto dei risultati ottenuti con le soluzioni mol/10000 e mol/1000 di anidride cromica in acqua, nell'ambito di tali soluzioni l'anidride cromica segue la legge di Beer, almeno entro i limiti degli errori sperimentali.

(24) *V. Henri*, Physik. Z., 14, 516 (1913).

Spettro di assorbimento del bicromato potassico.

Il bicromato potassico puro per analisi venne purificato mediante successive cristallizzazioni da soluzioni in acqua bidistillata ed otticamente pura. Vennero impiegate soluzioni mol/100, mol/1000 e mol/10000 I risultati quantitativi sono riportati nella seguente tabella:

λ in Å	ν	ε	log. ε	λ in Å	ν	ε	log. ε
2145	1398,6	4668,9	3,669	3585	836,8	2709,3	3,433
2195	1366,7	4063,9	3,609	3623	828,0	2709,3	3,433
2266	1323,9	3251,1	3,512	3648	822,4	2334,5	3,368
2313	1297,0	3251,1	3,512	3746	800,8	2032,0	3,308
2491	1204,3	4063,9	3,609	3784	792,8	1750,8	3,243
2512	1194,3	4063,9	3,609	3823,2	784,7	1750,8	3,243
2573	1165,9	4063,9	3,609	3837	781,9	1625,6	3,211
2599	1154,3	4063,9	3,609	3870	775,2	1400,7	3,146
2666	1125,3	3501,7	3,544	3925	764,3	1161,1	3,065
2685	1117,3	3501,7	3,544	3954	758,7	1161,1	3,065
2814	1066,1	2709,3	3,433	3959	757,8	1000,47	3,0002
2832	1059,3	2334,5	3,368	4042	742,2	812,78	2,910
2876	1043,1	2334,5	3,368	4054	740,0	700,34	2,845
2943	1019,4	2032,0	3,308	4114	729,2	541,85	2,734
2965	1011,8	1750,8	3,243	4155	722,0	466,89	2,669
3037	987,8	1400,7	3,146	4303	697,2	406,39	2,609
3134,5	957,05	1161,1	3,065	4425	678,0	406,39	2,609
3244	924,8	1400,7	3,146	4488	668,5	350,17	2,544
3284	913,8	1625,6	3,211	4655	644,5	270,93	2,433
3306	907,4	1750,8	3,243	4725	634,9	233,45	2,368
3339	898,5	2032,0	3,308	4769	629,1	203,20	2,308
3416	878,2	2334,5	3,368	4823	622,0	175,08	2,243
3468	865,0	2709,3	3,433	4880	614,8	140,07	2,146
3479	862,3	2709,3	3,433	4924	609,3	116,11	2,065

Con questi dati è stata costruita la curva *b'* della fig. 1. Nella stessa figura è stata anche disegnata la curva punteggiata *b"*, che si riferisce a $^1/_2$ $K_2Cr_2O_7$. Dal raffronto delle curve *a* e *b"* risulta come lo spettro di assorbimento del bicromato potassico sia assai simile a quello dell'anidride cromica. Le sole differenze consistono in una leggera accentuazione del minimo situato a 3134,5 Å, in un aumento dei valori di ε nel tratto della curva da 4303 a 3468 Å ed in una diminuizione degli stessi tra 4303 e 4924 Å. Se si paragonano questi due spettri con quello del cromato potassico (vedi più avanti), si può constatare come queste leggere deviazioni sieno nel senso dello spettro di quest'ultimo, ossia come la curva del bicromato stia fra quella del cromato e quella dell'anidride cromica, sebbene assai più simile a quest'ultima. Inoltre

il bicromato possiede 7 striscie completamente analoghe a quelle dell'anidride cromica, mentre esse non si ritrovano affatto nello spettro del cromato. Anche queste striscie sono state accuratamente misurate. Riportiamo i valori delle medie di molte misure:

Striscie	1	2	3	4	5	6	7
λ in Å	4042	3929,3	3823,2	3723	3623	3531	3745 ca
ν	742,2	763,5	784,7	805,8	828,0	849,6	870,8 ca
Diff.		21,3	21,2	21,1	22,2	21,6	21,2

La media delle differenze fra le frequenze dei centri delle striscie più nette ed intense (2, 3, 4 e 5 analogamente a quelle dell'anidride cromica) è $\nu = 21{,}50$; la media di tutte le differenze risulta invece $\nu = 21{,}43$. La relazione che rappresenta la serie di queste 7 striscie è quindi:

$$\nu = 805{,}8 \pm 21{,}5\ n$$

dove n = 1, 2, 3, con la quale si calcolano i seguenti valori di ν:

Striscie	1	2	3	4	5	6	7
ν calc.	741,3	762,8	784,3	805,8	827,3	848,8	870,3

che concordano assai bene con quelli osservati sopra riportati.

Essendo queste striscie un netto carattere differenziale delle soluzioni diluite di bicromato e di anidride cromica in confronto a quelle di cromato, sarebbe stato molto interessante di verificare se esse esistono anche nello spettro di assorbimento del bicromato potassico solido; ciò avrebbe fornito un importante indizio per la conoscenza degl'ioni presenti nelle soluzioni diluite di bicromato. Ma nonostante i molti tentativi fatti non ci fu possibile preparare e nemmeno procurarci delle lamelle trasparenti di bicromato, tanto sottili da permettere di spettrografare la regione delle striscie, che per una soluzione mol 1000 di bicromato appariscono solamente per spessori da 3 a 15 mm. Abbiamo allora pensato di usare una soluzione satura di bicromato sodico che, essendo questo sale solubilissimo, contiene a 10° ben 170 gr. di sale per 100 gr. di acqua. A tale concentrazione, anche ammettendo le ipotesi già citate che in soluzioni diluite i bicromati siano completamente scissi in mono- od idrocromati, il bicromato deve essere presente o totalmente, o per la massima parte come $Na_2Cr_2O_7$ pochissimo dissociato nei suoi ioni.

Tale soluzione è stata posta fra due lamine di quarzo a faccie piane parallele e pressate l'una contro l'altra, in modo da ottenere uno strato liquido sottilissimo Dopo alcuni tentativi riguardo agli spessori più convenienti, ci è stato possibile di ottenere degli spettrogrammi qualitativi nei quali, sullo sfondo continuo fornito dalla scintilla ad alta frequenza sott'acqua, risaltano delle striscie del tutto analoghe a quelle delle soluzioni diluite di bicromato potassico e di anidride cromica.

Spettro di assorbimento del cromato potassico.

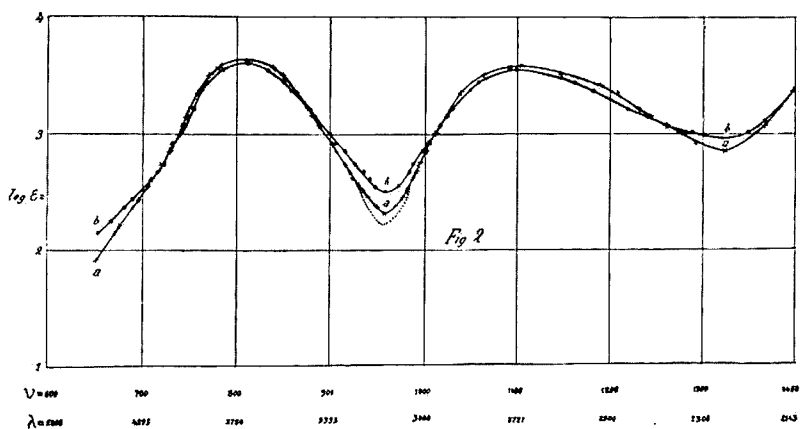
Il cromato potassico è stato preparato aggiungendo ad una soluzione concentrata e bollente di bicromato potassico tanto carbonato potassico fino a reazione debolmente alcalina. Per parziale evaporazione della soluzione e successivo raffreddamento si ottenne il sale cristallizzato, che venne poi purificato mediante varie ricristallizzazioni.

Nelle seguenti tabelle sono riportati i dati quantitativi ottenuti rispettivamente con soluzioni mol/1000 e mol/10000.

Soluzione mol/1.000

λ in Å	ν	ε	log. ε	λ in Å	ν	ε	log. ε
2145	1398,6	2334,5	3.368	3247	923,9	406.39	2,609
2195	1366,7	1161,1	3.065	3261	920,2	466,89	2,669
2266	1323,9	700,34	2,845	3276	916,0	541,85	2,734
2321	1292,5	812,78	2.910	3310	906,3	700,34	2.845
2848	1277,7	1000,47	3,0002	3325	902,3	812,78	2.910
2379	1261,0	1161,1	3,065	3379	887.8	1161.1	3,065
2412	1243,8	1400,7	3.146	3410	879.8	1400.7	3,146
2437	1231.0	1625,5	3,211	3327	875,4	1625,6	3,211
2483	1208,2	2256,2	3,353	3471	864,3	2256,2	3,353
2521	1190,0	2619,0	3,418	3531	849,6	3182,0	3.503
2616	1146,8	3182.0	3,503	3573	839,6	3693,7	3.567
2747	1092,1	3693,7	3,567	3837	781,9	3693,7	3.567
2818	1064,6	3182,0	3,503	3892	770,8	3182.0	3,503
2887	1039,1	2256,2	3,353	3954	758,7	2256,2	3,353
2929	1024,2	1400.7	3,146	4003	749,4	1625.6	3,211
2951	1016,6	1161,1	3.065	4020	746,3	1400,7	3,146
2966	1011,5	1000.47	3 0002	4043	742,0	1161,1	3,065
2985	1005,0	812.78	2,910	4060	738,9	1000,47	3,0002
2995	1001,7	700,34	2.845	4097	732,2	812,78	2,910
3016	994,7	541.85	2.734	4115	729.0	700,34	2,845
3026	991,4	466.89	2,669	4169	719,6	541,85	2.734
3037	987,8	406,39	2,609	4195	715,3	466.89	2.669
3054	982,3	325,11	2,512	4230	709,2	406,39	2,609
3071	976,9	280,13	2,447	4255	705,1	350,17	2,544
3096	969,0	233,45	2.368	4311	695.9	270,93	2,433
3132	957,9	200,09	2,301	4348	690.0	233,45	2 368
3159	949,7	233,45	2,368	4447	674,6	162,56	2,211
3196	938.7	280,13	2,447	4476	670.2	140,07	2,146
3212	934,0	325,11	2,512	4614	650.2	81,278	1,910

Soluzione mol/10.000

λ in Å	ν	ε	log. ε	λ in Å	ν	ε	log. ε
2145	1398,6	2334,5	3,368	3311	906,1	812,78	2,910
2195	1366,7	1267,7	3,103	3338	898.7	1000,47	3,0002
2225	1343,3	1000,47	3.0002	3368	890,7	1161,1	3,065
2328	1288,7	1000,47	3,0002	3393	884,2	1400,7	3.146
2376	1262,6	1161.1	3,065	3414	878,7	1625,6	3,211
2421	1239,2	1400,7	3,146	3497	857,9	2334,5	3,368
2461	1219,0	1625,6	3,211	3526	850,8	2709,3	3,433
2539	1181,6	2334,5	3.368	3602	832,9	3501,7	3,544
2583	1161,5	2709,3	3.433	3693	812,3	4063.9	3,609
2728	1099.7	3501,7	3.544	3818	785,7	3501,7	3.544
2832	1059,3	2709.3	3,433	3904	768,4	2709.3	3,433
2857	1050,0	2334,5	3,368	3930	763,4	2334,5	3.368
2909	1031,3	1625.6	3,211	3974	754,9	1625.6	3,211
2927	1025,0	1400.7	3,146	4005	749,1	1400,7	3,146
2951	1016,6	1161,1	3,065	4023	745,7	1161,1	3,065
2967	1011.1	1000.47	3.0002	4046	741,5	1000,47	3,0002
2981	1006,4	812,78	2,910	4095	732,6	812.78	2,910
3002	999,3	700 34	2,845	4114	729,2	700,34	2,845
3037	987.8	541,85	2,734	4154	722.2	541,85	2,734
3047	984,6	466,89	2,669	4185	716.8	466,89	2,669
3084	972.8	350,17	2.544	4230	709,2	406,39	2,609
3131,5	958.05	314,55	2,498	4242	707.2	350,17	2.544
3159	947,6	350,17	2.544	4360	688,1	270.93	2,433
3184	942,2	406,39	2,609	4410	680,3	233,45	2.368
3206	935,7	466,89	2,669	4504	666,1	175,08	2.243
3241	925,6	541,85	2,734	4590	653,6	140,07	2,146
3280	914.9	700,34	2,845				

Coi dati delle precedenti tabelle sono state costruite le curve a e b della fig. 2, che si riferiscono rispettivamente a soluzioni mol/1000 e

mol/10000. Da queste curve risulta come l'assorbimento del cromato potassico sia analogo, nel suo andamento generale, a quelli del bicromato e dell'anidride cromica, ma coi massimi ed i minimi alquanto esaltati. Inoltre i massimi sono notevolmente spostati verso le maggiori lunghezze d'onda.

La banda situata nel principio dell'ultravioletto non presenta affatto le striscie caratteristiche possedute dalle bande analoghe del bicromato e dell'anidride cromica ed il notevole flesso, presentato da queste ultime nel violetto, risulta assai debole nella curva relativa alla soluzione mol/10 000 di cromato ed appena riscontrabile in quella della soluzione mol/1000. Dalla fig. 2 risulta inoltre come le soluzioni acquose di cromato non seguono la legge di Beer; la curva relativa alla soluzione più diluita presenta rispetto all'altra delle notevoli deviazioni nel senso dell'assorbimento del bicromato. Le maggiori differenze si hanno per il minimo situato a $\lambda = 3132$ Å, che possiede il coefficiente $\varepsilon = 314,55$ per la soluzione mol/10000 ed $\varepsilon = 200,09$ per quella mol/1000.

È stata anche esaminata una soluzione mol/1000 di cromato in soluzione di idrato potassico binormale; nella seguente tabella sono riportati alcuni dati quantitativi, ottenuti con questa soluzione per la regione intorno al minimo situato a 3132 Å [25]:

λ in Å	ν	ε	log. ε	λ in Å	ν	ε	log ε
3045	985,2	350,17	2,544	3132	957,9	162,56	2,211
3052	983,0	270,93	2,433	3142	954,8	175,08	2,243
3062	979,7	233,45	2,368	3162	948,8	203,20	2,308
3073	976,2	203,20	2,308	3194	939,3	233,45	2,368
3110	964,6	175,08	2,243	3206	935,7	270,93	2,433
				3226	929,9	350,17	2,544

Con questi dati è stata disegnata la curva punteggiata della fig. 2; da essa risulta con il minimo a 3132 Å per tale soluzione possegga un coefficiente molecolare di assorbimento ($\varepsilon = 162,56$) ancor minore di quello presentato dalla soluzione mol/1000 puramente acquosa.

[25] **Gli spettri di paragone, per queste determinazioni, sono stati ottenuti attraverso spessori della stessa soluzione binormale di idrato potassico, che aveva servito per preparare quella alcalina di cromato.**

CONCLUSIONI.

Dalle presenti ricerche risulta anzitutto come le curve di assorbimento visibile ed ultravioletto delle soluzioni acquose di anidride cromica, bicromato e cromato potassico constino ciascuna di due larghe bande, situate rispettivamente nel vicino e nel medio ultravioletto e di una terza che si protende verso l'ultravioletto estremo.

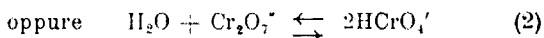
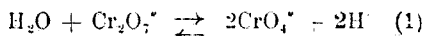
Le due prime di queste bande erano già state individuate e studiate nei lavori di Hantzsch e Clark e di Hantzsch e le curve qualitative da loro fornite, nel loro andamento generale concordano assai bene coi nostri risultati quantitativi. Usufruendo dello spettro continuo ultravioletto. fornito dalla scintilla ad alta frequenza sott'acqua, ci è stato possibile inoltre di individuare per la prima volta e misurare 7 deboli striscie, possedute dalle bande situate nel vicino ultravioletto dell'anidride cromica e del bicromato, striscie che rappresentano il loro più netto carattere differenziale dalla banda analoga del cromato.

Lo spettro di assorbimento delle soluzioni di cromato potassico presenta i massimi ed i minimi assai più accentuati di quelli analoghi dell'anidride cromica e del bicromato ed i suoi massimi risultano inoltre sensibilmente spostati verso le maggiori lunghezze d'onda. Gli spettri delle soluzioni acquose di anidride cromica e di bicromato potassico sono, invece, assai simili fra di loro, salvo alcune piccole deviazioni presentate dal bicromato nel senso dello spettro del cromato.

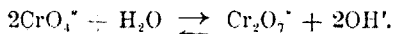
Nell'ambito delle soluzioni diluite studiate, tanto l'anidride cromica che il bicromato potassico hanno dimostrato di seguire la legge di Beer, almeno entro i limiti degli errori sperimentali e ciò in accordo coi risultati del lavoro di Hantzsch e Clark, ma in contrasto con quello successivo di Hantzsch.

La validità della legge di Beer per tali soluzioni ed il fatto che le striscie caratteristiche presentate dai loro spettri di assorbimento, si ritrovano in quello della soluzione satura di bicromato sodico, inducono a concludere che tutte queste soluzioni contengono per la quasi totalità il cromo sotto forma di complesso Cr_2O_7 e che questo possiede il medesimo spettro di assorbimento sia allo stato di ione, che di molecola indissociata. Le piccolissime deviazioni dello spettro delle soluzioni diluite di bicromato potassico nel senso che tende avvicinarsi a quello del cromato, fanno ritenere, inoltre, che una minima quantità del ione Cr_2O_7'' si idrolizzi secondo una delle due reazioni :

$$H_2O + Cr_2O_7'' \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot} \quad (1)$$

oppure $$H_2O + Cr_2O_7'' \leftrightarrows 2HCrO_4' \quad (2)$$

ciò che rende ragione della loro debole reazione acida. Questo risultato concorda con quelli precedentemente ottenuti da Ostwald, Miolati e Mascetti, Spitalsky, Datta e Dhar e nel primo lavoro di Hantzsch e Clark. Il fatto, poi, che le soluzioni diluite seguano la legge di Beer è in perfetto accordo coi risultati di Spitalsky, secondo il quale l'idrolisi (1), già evidente nelle soluzioni non molto diluite (una soluzione 0,1 mol. di bicromato contiene 0,00026 mol. di ioni idrogenici per litro), aumenta pochissimo con ulteriori diluizioni.

Le soluzioni di cromato potassico non seguono, invece, la legge di Beer, in accordo a ciò che era stato trovato da Hantzsch nel suo secondo lavoro. Le soluzioni diluite mostrano delle forti deviazioni nel senso che tendono alquanto ad avvicinarsi allo spettro del bicromato in confronto a quelle più concentrate ed ancor più a quelle fortemente alcaline. Ciò è probabilmente dovuto alla formazione di ioni bicromici secondo la reazione:

$$2CrO_4'' + H_2O \rightleftarrows Cr_2O_7'' + 2OH'.$$

L'aggiunta di forti quantità di alcali sposta l'equilibrio verso sinistra e riconduce l'assorbimento a quello del solo ione monocromico.

Sentiamo il gradito dovere di ringraziare sentitamente l'illustre prof. Arturo Miolati, direttore di questo Istituto, che volle darci preziosi aiuti e consigli.

Padova. — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

ROLLA Luigi e FERNANDES Lorenzo. — Ricerche per la concentrazione e l'isolamento del florenzio. - (Nota I).

In precedenti Note [1] abbiamo riferito i risultati delle nostre ricerche che portarono alla scoperta dell'elemento di numero atomico 61 che noi abbiamo denominato Florenzio.

Attualmente, dopo numerose ricerche preliminari, abbiamo iniziato il frazionamento delle terre didimiche sopra quantità molto ingenti di materiale, allo scopo di stabilire se sia possibile l'isolamento di questo elemento così raro in natura. La ricerca attuale è condotta in modo da dare un risultato decisivo.

Come metodi di frazionamento seguiamo quelli che ci servirono nelle precedenti ricerche. Abbiamo, in alcune delle Note precedenti, accennato ai vantaggi che presentava sugli altri un metodo da noi introdotto e basato sulla cristallizzazione dei nitrati doppi delle terre col tallio e con l'ammonio, ed avevamo dimostrato come tale vantaggio fosse dovuto alla diversa stabilità dei nitrati doppi col tallio ed alla diversa solubilità, allo stato solido, di questo nei nitrati doppi con lo ammonio.

Attualmente, abbiamo eseguito uno studio quantitativo sopra queste solubilità: alle soluzioni concentrate di nitrato di lantanio, praseodimio, neodimio e samario puri venne aggiunto nitrato di ammonio e nitrato di tallio in leggero eccesso. Le quattro soluzioni vennero evaporate e lasciate poi raffreddare; si separò così il nitrato di tallio in eccesso che venne spremuto e le soluzioni furono fatte svaporare lentamente su acido solforico concentrato. In questo modo furono ottenute da ogni soluzione, successivamente quattro o cinque serie di cristalli, i quali furono analizzati nel seguente modo: un campione del sale, sciolto in acqua, veniva addizionato a caldo con ioduro di potassio. Filtrato poi l'ioduro di tallio, la soluzione veniva trattata all'ebollizione con acido ossalico e l'ossalato della terra precipitato veniva filtrato e trasformato in ossido per arroventamento. In un altro campione veniva dosata l'ammoniaca per distillazione su acido solforico titolato.

I risultati ottenuti sono riuniti nelle seguenti tabelle:

[1] Questa Gazzetta; Rend. Acc. Lincei; Z. anorg. allgem. Chem.

Sistema $La(NO_3)_3.2NH_4NO_3.4H_2O—La(NO_3)_3\ 2TlNO_3.4H_2O$

Cristalli	La %	Tl %	NH_4 %	$La(NO_3)_3 2TlNO_3 4H_2O$ %
1	21,39	15,69	4,15	35,82
2	22,01	12,92	4.56	29,43
3	22,78	9,25	5.05	21,75
4	23,53	6,27	5,59	14,29
5	24,20	3,38	5,97	7,70

Sistema $Pr(NO_3)_3.2NH_4NO_3.4H_2O—Pr(NO_3)_3.2TlNO_3.4H_2O$

Cristalli	Pr %	Tl %	NH_4 %	$Pr(NO_3)_3 2TlNO_3 4H_2O$ %
1	23,29	8,42	5,22	19.22
2	23,49	7,38	5,33	17,23
3	23,91	6,54	5,53	14,18
4	24,44	5 89	5,91	8,49

Sistema $Nd(NO_3)_3.2NH_4NO_3.4H_2O—Nd(NO_3)_3.2TlNO_3.4H_2O$

Cristalli	Nd %	Tl %	NH_4 %	$Nd(NO_3)_3 2TlNO_3 4H_2O$ %
1	24,50	4,95	5,69	11 33
2	24,72	3.72	5,81	8.16
3	25,06	2,53	6,04	5,85
4	25.15	1,98	6.11	4,53
5	25,21	1.55	6,16	3.63

$Sm(NO_3)_3.2NH_4NO_3.4H_2O—Sm(NO_3)_3.2TlNO_3.4H_2O$

Cristalli	Sm %	Tl %	NH_4 %	$Sm(NO_3)_3 2TlNO_3 4HO_2$ %
1	27,81	1,44	6,12	3,33
2	27.84	1,26	6 15	2,92
3	27,85	1,23	6,17	2,69
4	27,08	0,70	6.23	1,62

Dai valori riportati in queste tabelle si può facilmente notare come la solubilità dei sali di tallio nel sale di ammonio sia in relazione colla stabilità di quest'ultimo e vada cioè diminuendo coll'aumentare del peso

atomico della terra. I valori limiti espressi in grammi di nitrato doppio dell'elemento didimico col tallio sciolti in 100 gr. di soluzione solida, si possono così riassumere:

$La(NO_3)_3.2TlNO_3.4H_2O$	%	35,82	
$Pr(NO_3)_3.2TlNO_3.4H_2O$	»	19,22	
$Nd(NO_3)_3.2TlNO_3.4H_2O$	»	11,33	
$Fr(NO_3)_3.2TlNO_3.4H_2O$	»	5,0	(valore interpolato)
$Sm(NO_3).3TlNO_3.4H_2O$	»	3,33	

Se noi consideriamo quindi cinque soluzioni contenenti i nitrati puri di questi cinque elementi in presenza di nitrato di ammonio e di

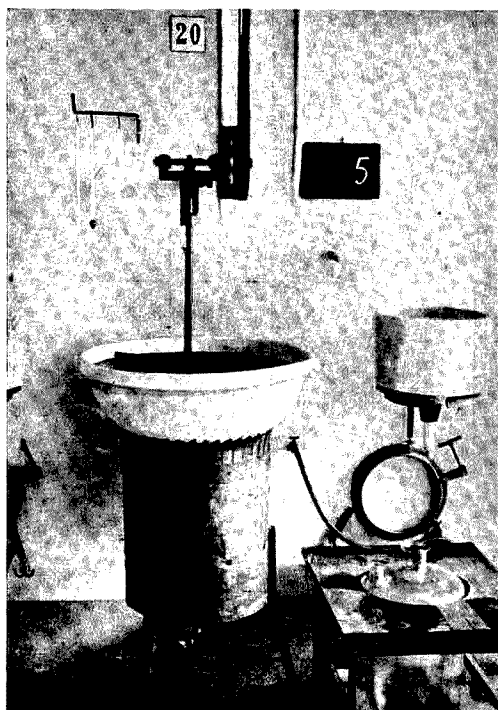



Fig. 1.

un eccesso di nitrato di tallio e le lasciamo cristallizzare, otterremo dei cristalli contenenti il sale di tallio nella quantità precedentemente

esposta. Consideriamo allora la solubilità di questi cinque sali, prescindendo per un istante dal tallio che contengono; essi possiedono una solubilità che va gradatamente aumentando dal lantanio al samario.

Il sale di tallio disciolto allo stato solido apporterà una diminuzione in queste solubilità perchè i nitrati doppi col tallio sono meno solubili

Fig. 2.

dei nitrati doppi con l'ammonio. Questa diminuzione sarebbe eguale per ogni sale se ognuno di essi contenesse disciolta la stessa quantità di tallio; ma siccome, come abbiamo detto, la quantità di tallio disciolta va aumentando dal samario al lantanio, così la diminuzione della solubilità andrà aumentando nello stesso senso, e sarà maggiore per i sali meno solubili e minore per quelli più solubili.

Ne risulterà quindi che la differenza di solubilità dei cinque sali sarà estremamente accentuata.

* * *

Una tonnellata di nitrato di didimio è stata trattata con kg. 400 di nitrato ammonico e la soluzione concentrata di questi sali (circa 1500 litri) venne addizionata con nitrato di tallio in quantità tale che la so-

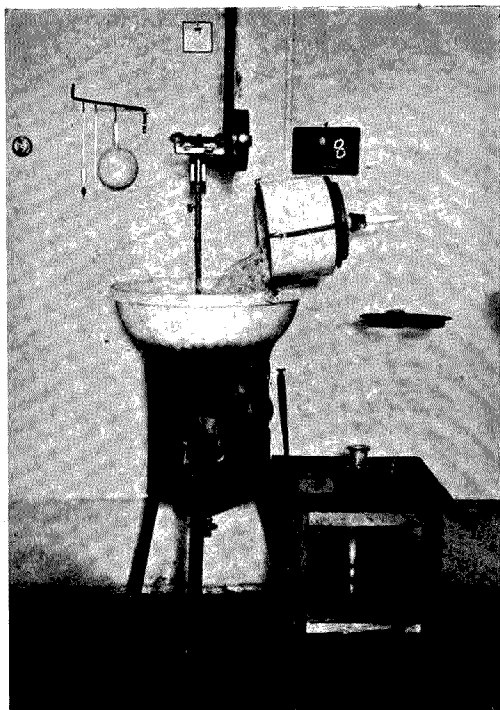



Fig. 3.

luzione ne fosse satura a freddo. Il liquido così ottenuto venne suddiviso in trenta capsule e svaporato frazionatamente in modo da ottenere da ognuna trenta frazioni.

Riunite le trenta frazioni uguali ottenute dalle trenta capsule, abbiamo iniziato sopra di esse il frazionamento col solito metodo a triangolo.

Per il trattamento di masse così ingenti di materiale abbiamo costruito un impianto speciale, in modo da poter lavorare con precisione,

paragonabile quasi a quella dell'analisi quantitativa, grosse quantità di liquidi e di cristalli.

L'impianto è costituito da trenta fornelli a gas (vedasi fig. 1) sui quali poggiano le capsule della capacità di litri 45. Il fornello termina in fondo con un grosso imbuto di lamiera chiuso da un rubinetto. In

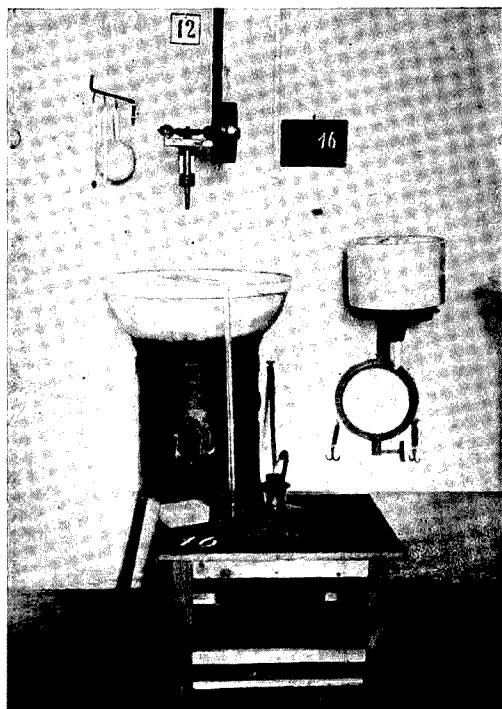



Fig. 4.

caso di accidentale rottura di una capsula, il liquido viene raccolto nell'imbuto e prelevato poi dal rubinetto.

I liquidi, nelle capsule, vengono agitati meccanicamente da agitatori di porcellana.

Una volta avvenuta la cristallizzazione le varie frazioni vengono filtrate a pressione in grossi imbuti di porcellana e il liquido è raccolto in boccioni di vetro della capacità di litri 35. Il vuoto viene fatto con una pompa centrale azionata da un motore da 3,5 HP (600 litri al minuto) e trasmesso mediante una tubazione di piombo ai vari rubinetti situati alla destra di ogni fornello.

Una volta avvenuta la filtrazione e spremuti bene i cristalli gli imbuti pieni vengono collocati sopra degli anelli girevoli e smontabili (fig. 1 e 2 posizione di riposo; fig. 3 in azione). Allacciati poi gli imbuti con tre ganci trattenuti da tre saltaleoni, si ruota l'anello in modo da raggiungere la posizione della fig. 3. Si fanno così cadere nella

Fig. 5.

capsula i cristalli e si lava quantitativamente con un getto di acqua distillata proveniente da un boccione situato in alto sopra un carrello. Una volta lavato, l'imbuto viene ricollocato nell'anello fisso che si trova alla destra di ogni fornello e l'anello girevole viene appeso sotto di questo.

Davanti alla capsula viene portato il boccione, collocato sopra un sostegno a rotelle, contenente la soluzione che va unita ai cristalli della capsula. In un foro del boccione viene collocato un sifone che pesca sino in fondo, e nell'altro un tappo di gomma traversato da un

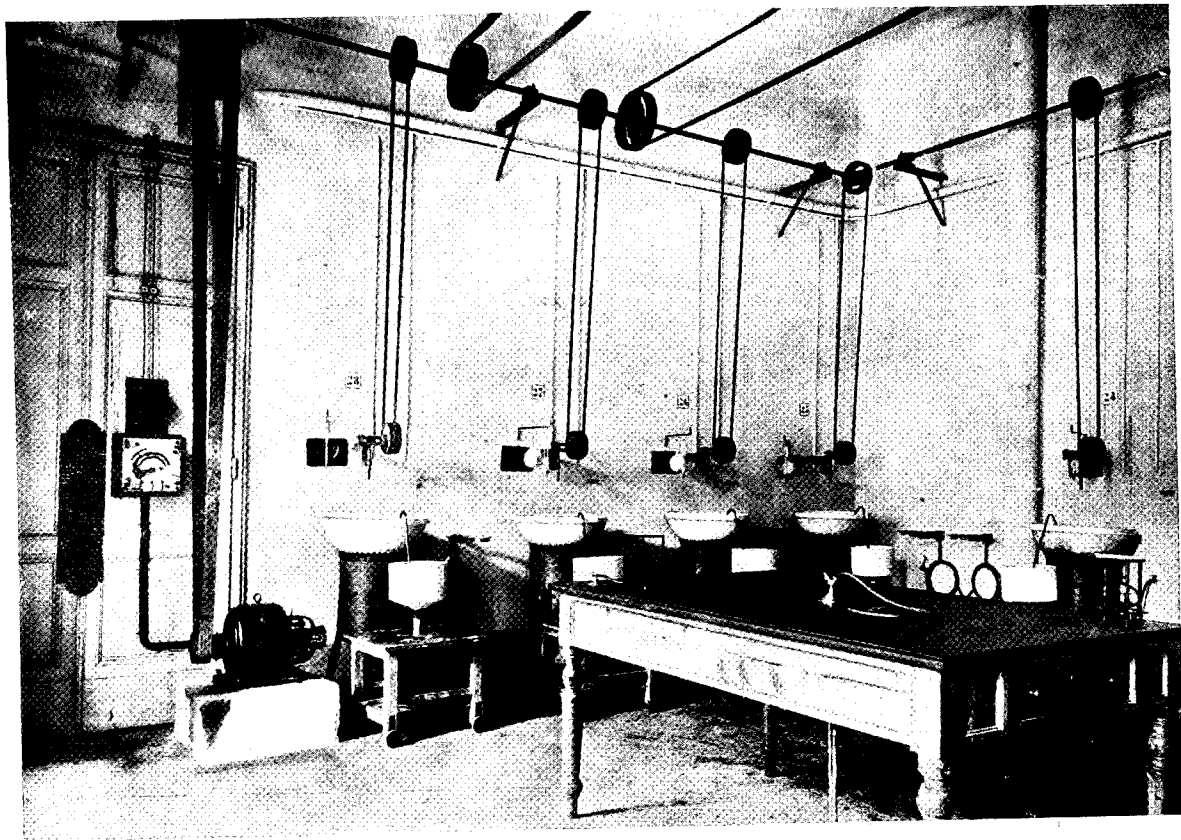



Fig. 6.

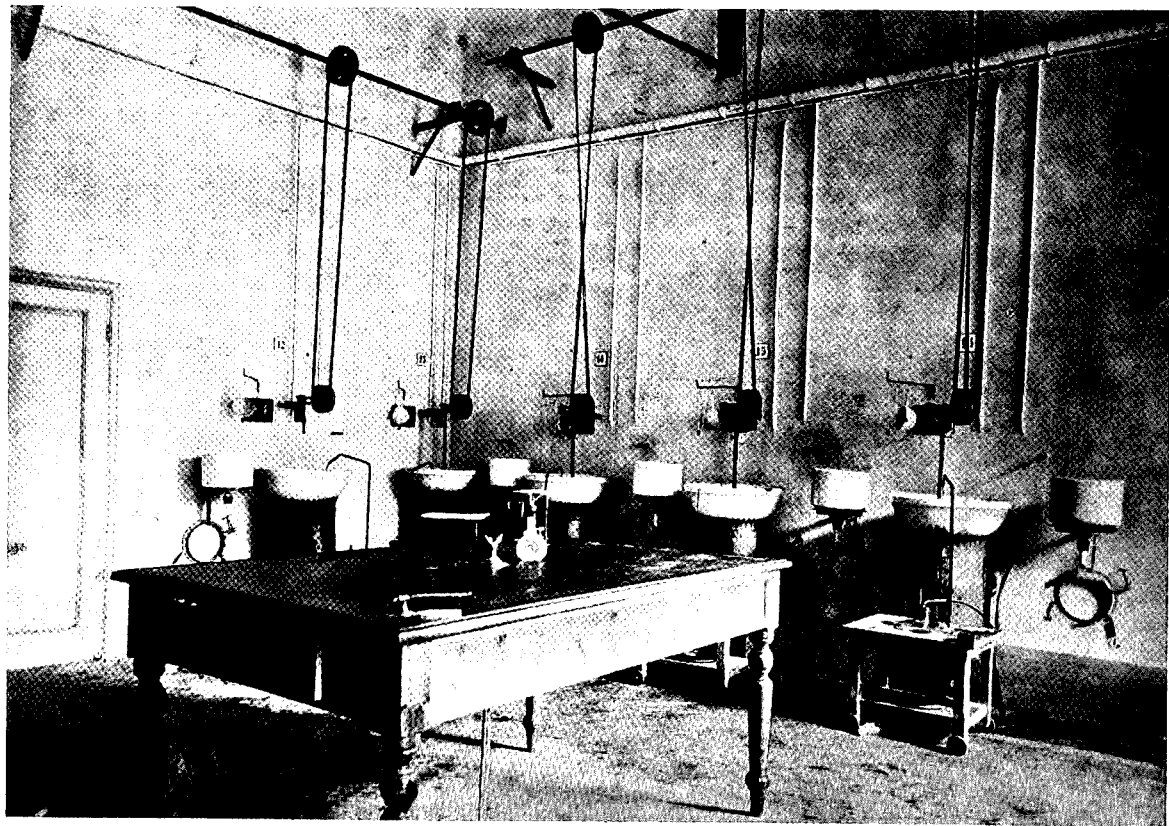



Fig. 7.

tubo a squadra. Attraverso questo tubo viene mandata dell'aria compressa, ottenuta dalla stessa pompa che fa il vuoto, e il liquido sale allora nel sifone e passa nella capsula (vedasi fig. 4), travasato così il liquido si lava ripetutamente il boccione con acqua distillata e si inizia il riscaldamento. La concentrazione della soluzione viene controllata con la misura della densità, misura che viene eseguita con un areometro tarato a 85°. Raggiunta la concentrazione necessaria, viene interrotto il riscaldamento e il liquido viene lasciato raffreddare in agitazione per circa 13-14 ore.

Per la filtrazione, in un primo, tempo viene sifonato il liquido e poi i cristalli vengono passati nell'imbuto con un ramaiolo di porcellana. La capsula vien pulita e lavata con una spugna di gomma. la quale serve anche per raccogliere qualche goccia o schizzo di liquido eventualmente caduti sul carrello di legno. In questo modo possiamo ottenere una precisione nelle operazioni, necessaria in questo tipo di ricerche, che non si sarebbe potuta ottenere con un impianto di tipo industriale.

Nelle figure 1, 2, 3 e 4 sono riportate le fotografie dei particolari delle quattro operazioni di evaporazione, filtrazione, ribaltamento dei cristalli, e passaggio delle soluzioni dai boccioni nelle capsule. Nella figura 5 si può notare una cristallizzazione dopo il sifonamento del liquido; nelle figure 6 e 7 sono fotografati alcuni lati delle tre sale nelle quali è montato l'impianto.

Firenze. — Istituto Chimico della R. Università.

CALCAGNI G. — Azione del campo magnetico sulle sostanze otticamente attive.

Faraday [1] aveva già constatato che molte sostanze, liquide e solide e soluzioni in solventi diversi, acquistano il potere di rotare il piano di polarizzazione della luce, quando sono poste in un campo magnetico. Nel caso di sostanze otticamente attive il potere rotatorio diminuisce o aumenta, secondo che i poteri rotatori naturale e acquisito sono o no dello stesso segno.

[1] Phil. Trans., 136, 1 (1846); *Pogg.* Ann., 68, 105 (1846).

Seguirono i lavori di De la Rive ([2]) e poi quelli di Becquerel ([3]). Perciò che riguarda il presente lavoro si ricorda che Becquerel studiò l'effetto della natura chimica della sostanza sul potere rotatorio magnetico e concluse che essa influisce direttamente sul potere rotatorio magnetico e i diversi elementi che costituiscono un composto esercitano la loro influenza l'uno indipendentemente dall'altro.

Poi vennero i numerosi lavori di Perkin ([4]), egli studiò le relazioni fra composizione chimica, costituzione e rotazione magnetica, dimostrando che la costituzione ha un'influenza notevole nella rotazione magnetica, la quale dipende anche dalla composizione.

Interessanti sono anche le ricerche di H. Kauffmann ([5]) sui derivati del benzolo riguardanti le relazioni fra la rotazione magnetica e la luminescenza prodotta dalle correnti di Tesla.

Infine apportarono il loro contributo a questo studio Rodger e Watson ([6]) specialmente per l'apparecchio adoperato.

Io ho voluto esaminare questo stesso fenomeno, ma con un dispositivo molto diverso; il quale ha qualche analogia con quello di Rodger e Watson. Esso dà un campo magnetico poco intenso, ma l'effetto ottenuto è evidentissimo e si ripete per ogni sostanza costantemente con la stessa intensità sia in un senso che in quello opposto, invertendo la corrente.

Le condizioni sperimentali, che ho potuto realizzare con il materiale a mia disposizione, sono le seguenti: il campo magnetico si è ottenuto dopo vari tentativi, facendo parecchi avvolgimenti sullo stesso tubo polarimetrico di osservazione con un filo conveniente, che aveva il diametro di 0,8 mm. Ma il numero degli avvolgimenti si è dovuto limitare a quello massimo possibile, perchè, essendo fisso e di forma rigida il sostegno dei tubi del polarimetro, uno strato di filo troppo spesso impediva di mettere bene a posto il tubo, il quale così restava fuori del campo visivo. L'apparecchio polarimetrico è un saccarimetro di Schmidt e Haensch con campo tripartito. Quindi le misure sono date in gradi saccarimetrici invece che in gradi di cerchio; ma questo non ha importanza agli effetti del presente lavoro, perchè il fenomeno è sempre lo stesso qualunque sia l'unità di misura.

La corrente adoperata era quella alternata di strada a 115 volta, che si rendeva continua, facendola attraversare per un invertitore elet-

([2]) Ann. Chim. Phys., (4) **22**, 5 (1871). ([3]) Ann. Chim. Phys., (5) **12**, 5 (1877) ([4]) Journ. Chem. Soc., **31**, 32, 49, 51, 53, 59, 61, 63, 65, 67, 69 (dal 1885 al 1902). ([5]) B., 34, 682 (1901); Z. phys. Chem., **55**, 547 (1906). ([6]) Z. phys. Chem., **19**, 323 (1896).

trolitico fatto di Pb e Al in soluzione di Na_2HPO_4. Dopo l'invertitore si aveva a circuito chiuso con l'avvolgimento una differenza di potenziale di 23 volta e l'intensità di 7,5 amp.

Durante il passaggio della corrente il filo si riscaldava sensibilmente, però l'osservazione e la misura venivano fatte in pochissimi secondi e il liquido interno non subiva apprezzabili variazioni di temperatura. Del resto le stesse misure ripetute più volte hanno dato sempre gli stessi risultati. La temperatura era quella ordinaria della camera.

Il tubo era lungo 20 cm.

Nella seguente tabella sono riportati i risultati sperimentali.

Nelle colonne IV e V si legge: *corrente secondo gli indici dell'orologio e in senso opposto;* così si vuole indicare che la corrente passa nell'avvolgimento nel 1° caso secondo gli indici dell'orologio rispetto all'estremo del tubo rivolto verso il polarizzatore; nel 2° caso in senso opposto. Ma l'inversione del campo magnetico si poteva ottenere sia scambiando i fili ai serrafili, sia capovolvendo il tubo.

Sostanza	Concentrazione della soluzione grammi in 100 cm³ di soluzione	Deviazione polarimetrica senza corrente in gradi Ventzke-Soleil	Deviazione con corrente secondo gli indici dell'orologio	Deviazione con corrente in senso opposto agli indici dell'orologio	Differenze negative e positive
Glucosio. . . .	gr. 2,5356	7,9°	5,5°	10,4°	—2,4° e +2,5°
id.	» 5,0712	15,6	13,3	17,8	—2,3° e +2,2
id.	» 10.1425	31,5	29,1	33,7	—2,4 e +2,2
Saccarosio. . .	» 2,51	9,9	7,8	12,1	—2,1 e +2,2
id. . .	» 10,05	38,8	36,4	41,0	—2,4 e +2.2
Ac. tartarico . .	» 5,19	4,3	1,8	6,9	—2,5 e +2,6
id. . .	» 10,38	8,7	6,2	11,2	—2,5 e +2,5
Ac. tannico. . .	» 1,5	5,5	2.3	7,7	—2,2 e +2,2
Ac. lattico racem.	liq. sciropposo d=1,2 adoperato tale e quale	0°	—2,0	+1,9	—2 e +1,9
Alcol amilico . .	—	—7,2	—9,5	—4,7	—2,3 e +2,5
Essenza eucaliptus	—	2,7	0,5	5,2	—2,2 e +2,5
Olio di ricino. .	—	26,0	24,0	28.0	—2 e +2
Acqua	—	0°	—2,5°	+2,5	—2,5 e +2,5

Le differenze che si trovano nell'ultima colonna della tabella oscillano da 2° a 2°,5 sia nel campo negativo che positivo. Le oscillazioni evidentemente sono lievi e senza alcuna regolarità, perciò senza importanza; esse probabilmente sono dovute alla rapidità della misura, per evitare l'influenza del riscaldamento del filo, e a un certo abbagliamento che subiva l'occhio sotto l'azione di luci di diversa intensità.

Infatti ripetendo alcune misure in condizioni di osservazione migliori, le differenze ammontavano a 2°,4 - 2°,5.

In seguito, modificando opportunamente il convertitore, sono riuscito ad avere una deviazione di 4° saccarimetrici; però il riscaldamento dell'avvolgimento era più intenso e più rapido. Per questo inconveniente e per la considerazione che ai fini del lavoro il risultato sarebbe stato lo stesso, non ho creduto di ripetere tutte le misure con questo campo più intenso.

Oltre le sostanze otticamente attive in soluzione acquosa ho adoperati liquidi privi di acqua, attivi e inattivi, allo scopo di avere sostanze nettamente diverse e perciò risultati più decisivi.

In fine ho eseguite misure adoperando intensità diverse con il tubo senza alcun liquido, con la sola aria, ma non si è osservata alcuna deviazione; il campo magnetico in questo caso non esercita alcuna azione.

Conclusioni.

Dai suesposti risultati si possono trarre le seguenti conclusioni:

1). La deviazione addizionale, cioè quella prodotta dal campo magnetico, è uguale in un senso e nel senso opposto, dipende dall'intensità del campo e si produce istantaneamente appena chiuso il circuito.

2). La deviazione addizionale è indipendente dalla natura della sostanza e dalla sua concentrazione. Infatti essa è sempre di 2° - 2°,5 nel campo negativo e in quello positivo, qualunque sia la sostanza e la sua concentrazione.

3). La stessa deviazione addizionale, che presentano le sostanze otticamente attive, la presentano anche le sostanze inattive e l'acqua. Tutto questo starebbe a dimostrare che l'azione del campo magnetico si esercita sulla luce, la quale è di natura elettromagnetica, come nel fenomeno di Zeemann il campo magnetico agirebbe sulle traiettorie degli elettroni, che producono la luce.

Bologna. — Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico. Giugno 1927.

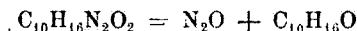
Direttore: **Prof. Domenico Marotta**

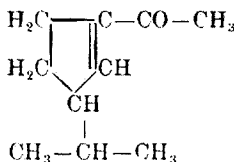
Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia„ - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

D'AMBROSIO A. — Sull'azione dell'acido solforico concentrato e freddo sul pernitroso chetocineolo.

Nel 1896 Angeli e Rimini ([1]) osservarono un singolare comportamento della pernitroso canfora verso l'acido solforico concentrato a freddo: ottennero un composto $C_{10}H_{16}O$ che non aveva più la struttura della canfora, pur conservandone la forma grezza, e che perciò denominarono isocanfora.

La reazione avveniva con sviluppo di protossido d'azoto e poterono esprimerla così:

$$C_{10}H_{16}N_2O_2 = N_2O + C_{10}H_{16}O$$

Il Wallach ([2]) sedici anni dopo riconobbe che l'isocanfora era identica all'isopinolone, da lui scoaerto nel frattempo, e al quale aveva assegnata la formula di struttura:

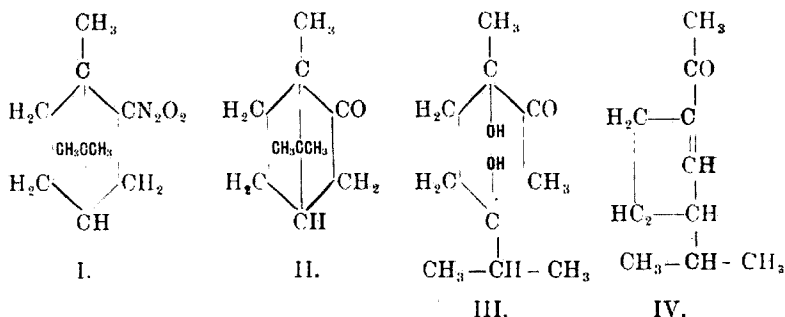
```
H2C────C—CO—CH3
  |     ‖
H2C     CH
   \   /
    CH
    |
CH3—CH—CH3
```

L'isocanfora fu ottenuta per altra via da Rimini ([3]) decomponendo con acido solforico concentrato a freddo il pernitroso fencone.

Il meccanismo di formazione dell'isocanfora o pinolone fu oggetto di discussione da parte di Wallach che l'aveva invece ottenuto per riduzione con zinco ed acido acetico dal tribromo pinolo ([4]).

Il Wallach spiega la genesi dell'isopinolone dai pernitroso derivati ammettendo che si elimini, sotto l'azione dell'acido solforico, dapprima N_2O dal gruppo pernitrosilico, e che il chetone formatosi, assorba due molecole d'acqua, rompendo l'anello esacarbonico; in seguito per eliminazione di acqua si produrrebbe un nuovo assestamento atomico con formazione del Δ^1-acetil-(1)-isopropil (3)-ciclopentene.

Schematicamente:

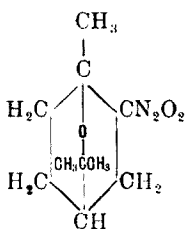
([1]) Questa Gazzetta, **26**, II, 84 (1896). ([2]) Ann., **392**, 71. ([3]) Questa Gazzetta, **26**, II, 502 (1896). ([4]) *Wallach*, Terpene und Campher, 260 (1914).

```
       CH3              CH3              CH3               CH3
        |                |                |                 |
        C                C                C                 CO
      / | \            / | \            / | \               |
  H2C   |   CN2O2   H2C  |   CO      H2C  |   CO      H2C———C
      CH3CCH3          CH3CCH3            OH  |          |    ||
        |                |                OH  |          |    CH
  H2C   |   CH2     H2C  |   CH2     H2C  |   CH3        |    |
      \ | /            \ | /            \ | /           HC2———CH
        CH               CH               C                   |
                                          |           CH3—CH—CH3
        I.               II.       CH3—CH—CH3
                                        III.              IV.
```

Il **Wallach** aggiunge ancora che tale formazione dell'isopinolone da parte della canfora e del fencone si può spiegare ammettendo che l'edificio atomico di questi chetoni sia in uno stato di equilibrio assai instabile.

Ammesse come vere le teorie di **Wallach**, ci si può conseguentemente domandare: perchè facendo agire direttamente l'acido solforico concentrato a freddo sulla canfora o sul fencone non si giunge egualmente ad ottenere l'isopinolone?

Tale trasformazione invece non avviene, ed è necessario per determinare questo nuovo assestamento nella molecola, di agire sui corrispondenti pernitroso derivati. In tali condizioni la labilità dei singoli gruppi atomici è massima ed è facile giungere all'anello pentacarbonico:

In relazione a ciò ho studiato la decomposizione del pernitroso chetocineolo:

```
        CH3
         |
         C
       / | \
   H2C   |   CN2O2
   |     O     |
   |  CH3COH3  |
   H2C   |   CH2
       \ | /
        CH
```

con acido solforico concentrato e freddo, praticando la reazione nelle condizioni usate da Angeli e Rimini.

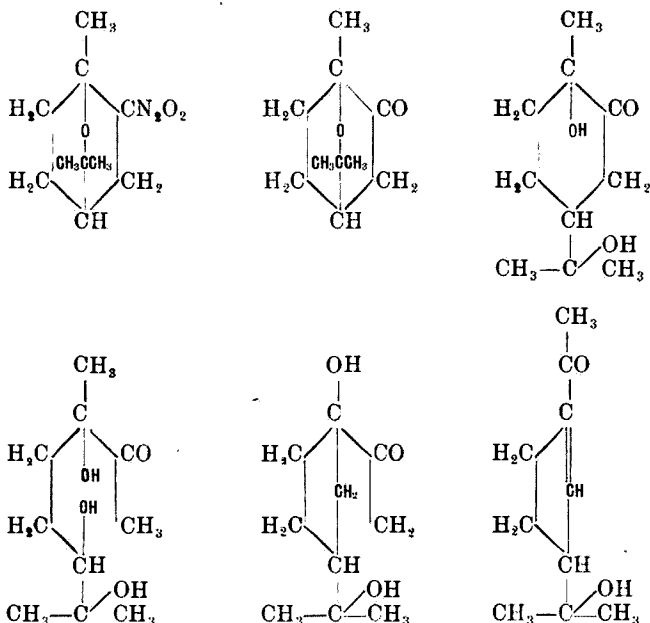
Il pernitroso chetocineolo ottenuto dal prof. Cusmano [5], come appare dalla formula, presenta una grande analogia di struttura con la pernitroso canfora. Però in esso il ponte canfanico, è legato all'anello esametilenico mediante un atomo di ossigeno.

Questo fatto, data che la trasformazione nell'acido solforico avvenisse nel senso degli altri pernitroso derivati, doveva condurre ad un

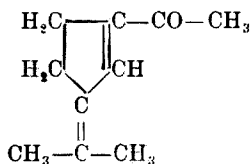
(5) Questa Gazzetta, 42. I (1913).

composto ossidrilato, o più verosimilmente, a causa dell'ambiente disidratante, ad un composto con due doppi legami: uno dei quali dovuto all'uscita dell'ossigeno del ponte, poteva assumere posizioni differenti o nel nucleo o fuori. Difatti, assumendo provvisoriamente il meccanismo di Wallach, si poteva avere:

```
        CH3                    CH3                    CH3
        |                      |                      |
        C                      C                      C
  H2C/  |  \CN2O2        H2C/  |  \CO           H2C/  |  \CO
        O                      O                      OH
     CH3CCH3                CH3CCH3
  H2C\     /CH2          H2C\     /CH2          H2C\     /CH2
        CH                     CH                     CH
                                                      |  /OH
                                                CH3—C/  CH3

                                                      CH3
        CH3                    OH                     |
        |                      |                      CO
        C                      C                      |
  H2C/  |  \CO           H2C/  |  \CO                 C
        OH                                      H2C/  ||
        OH                     CH2                    CH
  H2C\  |  CH3           H2C\  |  CH2           H2C\  |
        CH                     CH                     CH
        |  /OH                 |  /OH                 |  /OH
  CH3—C/  CH3            CH3—C/—CH3             CH3—C/—CH3
```

L'ossidrile terziario poteva essere eliminato con l'idrogeno di un $—CH_3$ con formazione di un doppio legame estraciclico, o con un CH del nucleo con formazione di un doppio legame semiciclico, ovvero il doppio legame, comunque formatosi, poteva migrare, dato l'ambiente acido, nel nucleo.

Le mie esperienze mi portano alla formula:

```
H2C————C—CO—CH3
 |     ||
H2C    CH
   \  /
    C
    ||
CH3—C—CH3
```

ossia un acetil (1)-isopropiliden-(3) Δ^1-ciclopentene.

Questo composto, ottenuto dalla decomposizione del pernitroso chetocineolo a differenza di quelli ottenuti dagli altri pernitroso derivati, è solido, fonde a 90-91° e corrisponde alla formula $C_{10}H_{14}O$; ho stabilito che contiene un gruppo CH_3CO—; per riduzione catalitica addiziona sei atomi di idrogeno, dando l'alcool $C_{10}H_{20}O$; per ossidazione di quest'alcool si ripristina il gruppo chetonico, ossia si passa a $C_{10}H_{18}O$.

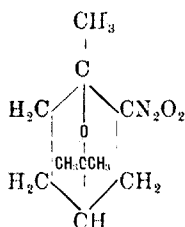
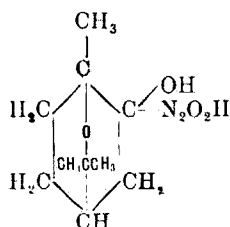
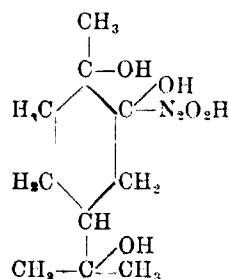
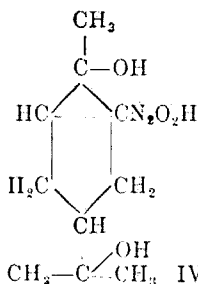
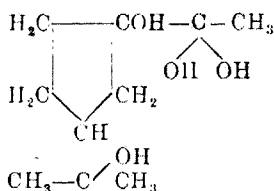
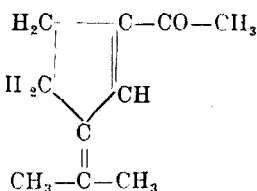
Il composto da me trovato contiene perciò due doppi legami.

Per ossidazione con permanganato di potassio dà acetone; con peridrolo dà acetone ed acido succinico ciò che viene a fissare la posizione dei doppi legami (ciclico e semiciclico). Per la determinazione del doppio legame ciclico mi sono basato sull'andamento della riduzione e sul comportamento ottico.

Prima di passare alla descrizione delle esperienze osservo che il meccanismo di trasformazione dato da Wallach non mi sembra verosimile.

Come ho accennato avanti è strano che uno dei termini della decomposizione sia che il chetone corrisponde al pernitroso derivato: canfora, fencone o chetocineolo, poichè essi nelle condizioni della reazione sono stabili all'acido solforico; di più non trovo giustificabile l'apertura del nucleo esametilenico fra CH_2 e CH, mentre esistono punti più deboli nella molecola (v. lo schema di Wallach per la canfora, II).

Perciò io ritengo che più verosimilmente la decomposizione si compia secondo il seguente schema:

```
I.    CH3 – C ; H2C  CN2O2 ; O ; CH3CCH3 ; H2C  CH2 ; CH
II.   CH3 – C ; H2C  C(OH)N2O2H ; O ; CH3CCH3 ; H2C  CH2 ; CH
III.  CH3 – C–OH ; H2C  C(OH)–N2O2H ; H2C  CH2 ; CH ; CH3–C(OH)–CH3
IV.   CH3 – C–OH ; HC  CN2O2H ; H2C  CH2 ; CH ; CH3–C(OH)–CH3
V.    H2C——COH–C–CH3 (OH OH) ; H2C  CH2 ; CH ; CH3–C(OH)CH3
VI.   H2C——C–CO–CH3 ; H2C  CH ; C ; CH3–C–CH3
```

Come si vede il gruppo pernitrosilico non si elimina nella prima fase della reazione; tuttavia viene attaccato sin da principio (II), ciò che giustifica il fatto che la reazione stessa avviene con i pernitroso derivati. In conseguenza si chiude l'anello trimetilenico (IV). da cui si staccherà il carbonio che, con il metile preesistente, ci darà il gruppo acetilico (V) e contemposaneamente, o dopo, l'uscita del gruppo azotato darà origine al doppio legame ciclico, mentre quello semiciclico sarà dovuto alla rottura del ponte cineolico.

PARTE SPERIMENTALE.

Il pernitroso chetocineolo che mi è servito in queste esperienze, l'ho preparato seguendo le indicazioni del prof. Cusmano (l. c.).

È un composto cristallizzato in luoghi aghi fondenti a 68-70°.

Decomposizione del chetocineolo con acido solforico concentrato a freddo [6].

In un bicchiere contenente cc. 50 di acido solforico concentrato e raffreddato mediante una miscela di ghiaccio e sale a circa $-15°$, si fanno cadere lentamente ed agitando forte, gr. 10 di pernitroso chetocineolo molto ben polverizzato.

La reazione è accompagnata da svolgimento di calore e da un tumultuoso sviluppo di protossido d'azoto mentre il liquido assume una tinta giallo chiara. Terminata la reazione si versa il liquido su ghiaccio frantumato. Si separa così una sostanza in fiocchi colorata in giallo chiaro che si raccoglie per filtrazione e si lava con acqua. Tale sostanza ha marcato odore di citronella. Si riprende in imbuto separatore con etere etilico che non estrae la parte resinosa che generalmente accompagna il prodotto. Per evaporazione del solvente si separa una sostanza molto ben cristallizzata che si purifica sciogliendola in alcool a caldo e raffreddando poi con ghiaccio e sale. Si ottiene così cristallizzata in aghetti, appena colorati in giallo chiaro fondenti nettamente a 90-91°.

(6) Le prime osservazioni sull'argomento si trovano nella tesi di laurea in Chimica e Farmacia presentata nell'anno 1925 nella R. Università di Pisa dal dott. Ugo Agostini.

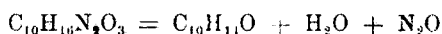
Si altera facilmente all'aria: diviene appiccicaticcia, imbrunisce ed infine si trasforma in una massa peciosa.

Nel vuoto ed al buio si conserva più a lungo. In soluzione alcoolica decolora rapidamente il reattivo di Bayer. Tale fatto sta ad indicare che il prodotto ottenuto non è saturo, cosa che viene confermata dal fatto che sciolto in cloroformio assorbe rapidamente bromo senza dare sviluppo di acido bromidrico.

La sostanza a p. f. 90-91°, dopo averla essiccata nel vuoto, l'ho sottoposta ad analisi elementare ottenendo i seguenti dati:

C %: 79,75 H %: 9,28.

Considerando che nella decomposizione del pernitroso chetocineolo si viene ad eliminare acqua oltre al protossido d'azoto, si viene ad effettuare la reazione:

$$C_{10}H_{16}N_2O_3 = C_{10}H_{14}O + H_2O + N_2O$$

Per questo composto si calcola:

C %: 79,94 H %: 9,40.

Trattando un po' di questa sostanza con ipoiodito di sodio si ha rapidamente formazione di iodoformio. Tale fatto mi lascia supporre la presenza di una catena acetilica nella molecola.

Il composto $C_{10}H_{14}O$ presenta una funzione chetonica, la cui esistenza viene dimostrata dalla facilità con cui si ottiene il semicarbazone o l'ossima corrispondente.

Ossima del composto $C_{10}H_{14}O$. — Si sciolgono gr. 1 di idrato sodico in pochissima acqua e si aggiungono gr. 0,50 di cloridrato d'idrossilamina. A tale soluzione si aggiunge gr. 1 di chetone $C_{10}H_{14}O$ sciolto in cc. 10 di alcool ed il tutto si scalda all'ebollizione a fiamma diretta. L'ossimazione si compie rapidamente e si separa una massa cristallina dovuta al sale sodico dell'ossima ed a cloruro sodico. Si filtra il tutto alla pompa e si scioglie in acqua e si precipita l'ossima con una corrente di anidride carbonica. Si cristallizza ancora dall'alcool. Si ottiene così una sostanza bianca cristallina che fonde a 167°.

Così purificata ed essiccata nel vuoto è stata sottoposta ad analisi elementare:

trov. %: C 72,54 ; H 9,13 ;
per $C_{10}H_{15}NO$ calc. : 72,67 ; 9,15.

Semicarbazone del composto $C_{10}H_{14}O$. — Si ottiene facilmente mescolando quantità equimolecolari di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico sciolti in acqua e chetone $C_{10}H_{14}O$ sciolto in acido acetico glaciale. Dopo un certo tempo si separa una polverina gialla che si raccoglie per filtrazione e si purifica cristallizzandola dall'acido acetico glaciale. Si presenta come una polvere colorata in giallo vivo e fonde nettamente a 240° decomponendosi.

Tale composto essiccato nel vuoto e stato sottoposto ad analisi elementare:

trov. %: C 68,27 ; H 8,80 ;
per $C_{11}H_{17}N_2O$ calc. : 68,34 ; 8,87.

RIDUZIONE DEL CHETONE $C_{10}H_{14}O$ NELL'ALCOOL $C_{10}H_{20}O$.

Data la instabilità alla prova di Bayer e la facilità con cui il composto $C_{10}H_{14}O$ somma bromo senza dare sviluppo di acido bromidrico, fatti che denotano la presenza di legami non saturi, ho voluto ridurre il chetone $C_{10}H_{14}O$ nel corrispondente composto saturo onde poterlo raffrontare con i derivati della diidroisocanfora di Angeli e Rimini.

La riduzione l'ho effettuata cataliticamente mediante il nero di platino che è stato preparato secondo il metodo di Feulgen (7).

Si è fatto giungere in una bottiglia contenente gr. 2 di chetone $C_{10}H_{14}O$ sciolto in etere anidro, in presenza di circa un decigrammo di nero di platino. la quantità calcolata d'idrogeno per saturare i due doppi legami. Si è mantenuta la bottiglia per un'ora in vivo movimento, alla fine decantato ed evaporato l'etere si è rinvenuta una parte di sostanza inalterata mentre un'altra porzione si era trasformata in olio che odorava d timo serpillo. Si è supposto, quindi, che la idrogenazione si sia spinta a trasformare il carbonile in gruppo alcoolico oltre a saturare i legami non saturi.

Applicando a questo fatto la regola di Paal (8) si potrebbe supporre che fra i legami etilenici ed il legame carbonilico esista un sistema coniugato per cui l'idrogenazione si spinge al completo in ciascuna molecola, lasciando, per difetto di idrogeno, delle altre molecole inalterate. Non si può cioè giungere ad una idrogenazione parziale. Ripetuta la riduzione catalica una seconda volta aggiungendo idrogeno in quantità

(7) **Ber.**, **54**, 360 (1921). (8) **Ber.**, **45**, 2221 (1912).

tale da saturare i doppi legami ed il gruppo carbonilico, si è ottenuto un olio dall'odore piccante di timo serpillo, che si è purificato distillandolo frazionatamente a pressione ordinaria. Passava quasi tutto a 214-215°, restando in fondo al palloncino una piccola porzione oscura dovuta forse a prodotti di resinificazione. La sostanza così ottenuto non reagisce con la semicarbazide. L'ho perciò ossidatata per ripristinare il gruppo chetonico.

L'ossidazione l'ho compiuta mediante soluzione di permanganato di potassio al 2 % in ambiente alcalino per carbonato sodico e raffreddando il tutto con ghiaccio. L'ossidazione è terminata quando la colorazione viola del permanganato non scompare più. Ho eliminato i fiocchi di biossido di manganese con anidride solforosa ed estratto il liquido con etere. Distillato il solvente è rimasto un olio appena gialliccio che ripreso con alcool e trattato con soluzione acquosa di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico, lascia deporre dopo poco tempo un precipitato bianco fioccoso che è il corrispondente semicarbazone.

Questo precipitato cristallizza molto bene dal benzolo, in aghi fusibili a 158°.

Sottoposto ad analisi elementare ha dato:

trov. %: C 62,49; H 10,05;

per $C_{11}H_{21}N_3O$ calc. : 62,55; 10,02.

Poichè il semicarbazone ottenuto da Angeli e Rimini dalla diidroisocanfora fonde a 162°, ho pensato che tale differenza possa attribuirsi all'inattività ottica del mio composto. dato che son partito per queste ricerche da α-terpineolo inattivo.

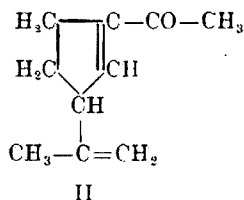
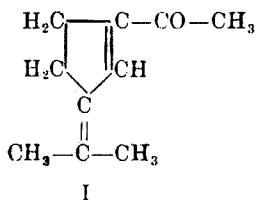
Infatti facendo il punto di fusione misto fra il semicarbazone della diidroisocanfora, preparato secondo le indicazioni di Angeli e Rimini (l. c.) con il semicarbazone del mio chetone si è avuto il p. f. = 160°, ossia verso la media dei due punti di fusione.

Da questo dato si può dedurre l'analogia di struttura del mio chetone $C_{10}H_{18}O$ con la diidroisocanfora o diidropinolone.

Riferendomi agli schemi precedenti, l'ossidrile legato al gruppo isopropilico può eliminare acqua in maniera differente, formando cioè un doppio legame estraciclico o semiciclico, o comunque formatosi questo doppio legame potrebbe migrare nel nucleo per dare un derivato ciclopentandienico che, secondo le esperienze del Thiele [9], avrebbe un CH_2 del nucleo capace di combinarsi facilmente coi chetoni.

Considerando per ora i primi due schemi:

[9] Ber., 33, 666 (1900).

```
H2C——C—CO—CH3          H2C——C—CO—CH3
H2C\   ||CH            H2C\   ||CH
    \ /                    \ /
     C                      CH
     ||                     |
CH3—C—CH3              CH3—C=CH2
     I                      II
```

i prodotti che si ottengono dalla loro ossidazione saranno differenti a seconda che il legame estraciclico si trovi nella posizione della formula (I) o della formula (II).

Ho perciò proceduto ad ossidare gr. 1 di chetone $C_{10}H_{14}O$ con soluzione di permanganato di potassio al 2 % in ambiente alcalino ed operando a freddo. Finita l'ossidazione ho filtrato il liquido per liberarlo dal biossido di manganese e l'ho distillato.

Come appare dallo schema (1) fra i prodotti di ossidazione della sostanza doveva formarsi anche dell'acetone, che ho ricercato sulle prime porzioni del liquido distillato con la nota reazione del nitroprussiato sodico. Infatti aggiungendo a qualche cc. di liquido distillato qualche goccia di soluzione recente di nitroprussiato sodico, alcalinizzando con idrato sodico si ottiene una colorazione rossa che per aggiunta di acido acetico diventa rossa più viva.

Il chetone $C_{10}H_{14}O$ trattato con lo stesso reattivo, dà per alcalinizzazione colorazione rossa, ma acidificando con acido acetico passa al verde intenso.

Sospendendo il chetone $C_{10}H_{14}O$ in peridrolo, dopo qualche tempo. si decolora e dà formazione di acetone ed acido succinico. Tale reazione mi permette di concludere che al chetone $C_{10}H_{14}O$ da me studiato spetti la formula (I).

Il comportamento ottico conferma queste conclusioni.

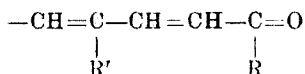
Per mezzo di una opportuna soluzione in benzolo ho determinata la refrazione molecolare sia alla riga di sodio, sia a quella dell'i 'rogeno ($H\alpha$ ed $H\gamma$). Ho avuto così:

	$M\alpha$	M_D	$M\gamma$	$M\gamma - M\alpha$
per $C_{10}H_{14}O^{..}\,{}^{=}_{2}$ calc.:	45,029	45,257	46,241	1,212
trov.:	45,379	46,714	48.080	2,701
da cui E. M.	+ 0,350	+ 1,457	+ 1,659	+ 1,489

Esaltazione percentuale di dispersione molecolare $E\Sigma = 110$.

Come appare dai dati sperimentali esiste una certa differenza fra i dati delle rifrazioni molecolari calcolate e trovate. Tali esaltazioni, come è noto sono in diretto rapporto con la presenza di doppi legami coniugati nella molecola, e l'esaltazione percentuale di dispersione moleco-

lare è in armonia con i valori trovati da Eisenlohr ([10]) per i sistemi coniugati del tipo:

```
—CH=C—CH=CH—C=O
     |          |
     R'         R
```

Le misure refrattometriche sono state eseguite mediante il refrattometro a riflessione totale di Pulfrich che permette di valutare con esattezza fino alla quinta cifra decimale.

L'indice di rifrazione del chetone $C_{10}H_{4}O$ è $n_D^{27} = 1,59329$. Per la determinazione del peso specifico mi sono valso del metodo del picnometro profittando della quasi insolubilità del composto in acqua.

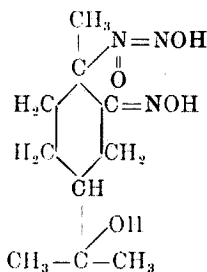
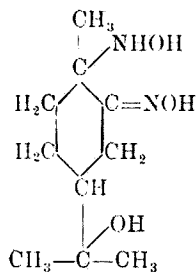
Mi risultò p. s.$_{27}$ = 1,0857.

Genova. — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

D'AMBROSIO A. — **Azione dei sali di diazonio sull'idrossilaminossima dell'α-terpineolo.**

Come è noto, l'acido nitroso reagisce facilmente tanto con le β-idrossilamina per formare le nitroso idrossilamine o isonitrammine, quanto con le ossime per formare i pernitroso composti.

Tuttavia, nel 1911 il prof. Cusmano ([1]) aveva osservato che facendo agire l'acido nitroso sull'idrossilaminossima dell'α terpineolo si giungeva all'ortoisonitraminossima corrispondente, ossia che il solo radicale idrossilaminico reagiva con l'acido nitroso, mentre il gruppo ossimico rimaneva immutato:

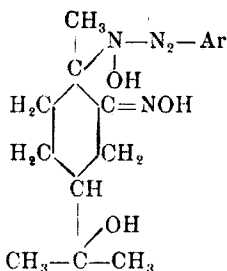
```
       CH3                          CH3
       |  NHOH                      |  N=NOH
       C/                           C/ ||
      / \                          / \  O
  H2C/   \C=NOH               H2C/   \C=NOH
    |     |                     |     |
  H2C\   /CH2                 H2C\   /CH2
      \ /                          \ /
       CH                           CH
       |  OH                        |  OH
       | /                          | /
  CH3—C—CH3                    CH3—C—CH3
```

([10]) *Eisenlohr*, Spektrochemie organischer verbindungen **Molekularrefraktion und** dispersion (1912).

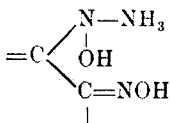
([1]) Questa Gazzetta, **42**, 1.

Analoga cosa avviene con l'idrossimilaminossima del pinene e con molte altre. Anche i sali di diazonio reagiscono con gruppo idrossilaminico ([2]) quanto con quello ossimico ([3]) almeno quando essi non si trovino insieme nella stessa molecola. Perciò io ho voluto intanto verificare se con l'idrossilaminossima suddetta avvenga quanto avviene con l'acido nitroso; inoltre, nella presunzione che si formi il derivato azoidrossilaminico, ne volevo studiarne il comportamento alla riduzione.

Mi è stato possibile ottenere prodotti di reazione sia col cloruro di diazo benzolo, sia col cloruro del p. toluil diazonio, sia col cloruro di p. fenetedin diazonio.

In tutti questi casi ho avuti composti del tipo:

```
     CH3
      |  N—N2—Ar
      C/ |
     / \ OH
 H2C/   \C=NOH
    |    |
 H2C\   /CH2
     \ /
      CH
      |
      | /OH
 CH3—C—CH3
```

cioè dovuti al gruppo idrossilaminico, dai quali per riduzione speravo di passare ai derivati:

```
      N—NH3
     /  |
 =C<    OH
     \
      C=NOH
      |
```

Per ora, in varie condizioni, non ho potuto mai sorpassare l'addizione di due atomi di idrogeno.

I derivati azoidrossaminici terpenici danno dei sali di rame contenenti per ogni atomo di Cu due molecole di radicale terpenico.

Ciò corrisponde a quanto ottenne il Bamberger (l. c.) dai composti da idrossilamine della serie grassa e della serie aromatica. Però nel mio caso non posso ancora dire se il rame sia unito al radicale azoidrossaminico ovvero all'ossimico.

([2]) Ber., **30**, 2283 (1897). ([3]) Ber. 32, 1546 (1899).

PARTE SPERIMENTALE.

Per ottenere le aril azo idrossilaminossime dell'α terpineolo sono partito dal nitroso cloruro dell'α terpineolo che ho trasformato in idrossilaminossima secondo il procedimento del Prof. Cusmano (l. c.).

L'idrossilaminossima, cristallizzata da acqua ed alcool, fonde a 183°.

La condensazione con cloruro di diazo benzolo, l'ho effettuata sciogliendo gr. 1,86 di anilina in c. c. 20 di HCl $^N/_1$. La soluzione, diluita con circa c. c. 300 di acqua, l'ho raffreddata con una miscela di ghiaccio e sale, e ho diazotata aggiungendo la corrispondente quantità di nitrito sodico sciolto in poca acqua. Bisogna raffreddare bene il liquido prima di aggiungere la soluzione di nitrito per evitare che si formino prodotti di condensazione del cloruro di diazo benzolo con l'anilina. Si aggiungono allora gr. 4,32 di idrossilaminossima dell'α terpineolo sciolti in cc. 20 di HCl $^N/_1$. Si agita il pallone fortemente. Dopo un certo tempo si separa una polverina gialla che si raccoglie per filtrazione alla pompa e si lava ripetutamente con acqua. Rendimento circa l'80 $^0/_0$ del teorico.

La sostanza così ottenuta, quando la reazione si è condotta con cautela, ha una colorazione giallo chiara ed è abbastanza pura, mentre se si formano dei prodotti secondari, la colorazione diventa giallo oscura. Fonde a 197°-198° decomponendosi.

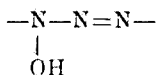
Questa sostanza è insolubile in acqua ed in acido cloridrico concentrato e freddo, ma all'ebollizione, in quest'ultimo, si scioglie colorandosi in rosso e svolgendo odore di fenolo.

Negli idrati alcalini e freddi si scioglie e riprecipita facendo gorgogliare una corrente di anidride carbonica, la sostanza inalterata.

Sciolta in alcool e riprese con acqua non riduce il liquido del Fehling, mentre l'idrossilaminossima, in virtù del gruppo idrossilaminico, riduce rapidamente questo reattivo.

Tale fatto sta a dimostrare che il gruppo entrato in reazione è proprio il gruppo idrossilaminico.

Questa sostanza è solubile in acqua a freddo, solubilissima in acetone, solubile in etere solforico, insolubile in etere di petrolio e benzolo. Sciogliendo un po' di sostanza in alcool, e riprendendola poi con acqua, dà con una goccia di cloruro ferrico una colorazione intensamente azzurra. Secondo il Bamberger, le sostanze aventi il gruppo azoidrossaminico:

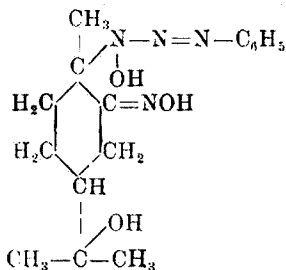
$$\begin{array}{l} -\text{N}-\text{N}=\text{N}- \\ \;\;\;| \\ \;\text{OH} \end{array}$$

danno con cloruro ferrico delle colorazioni che vanno dal verde al bleu.

Il prodotto di condensazione da me ottenuto, l'ho cristallizzato dall'alcool metilico. Si formano minutissimi aghetti raggruppati a rosetta che fondono a 199°-200°. Dopo di averli essiccati nel vuoto l'ho sottoposti ad analisi elementare:

trov. %: C 60,10; H 7,32.

per $C_{16}H_{24}O_3N_4$ calc. : 59,95; 7,55.

A questo composto che per il modo di formazione dovrebbe essere un diazo idrossamino, dò la forma di un azo composto in base ai lavori citati del Bamberger

```
CH3
 |  ,N—N=N—C6H5
 C⁄  |
 ⁄ \  OH
H2C   C=NOH
 |     |
H2C   CH2
  \  ⁄
   CH
    |
    | ,OH
    |⁄
CH3—C—CH3
```

ossia di un benzol azo idrossaminossima dell'α terpineolo.

Dato che con acido cloridrico concentrato a caldo si decompone svolgendo fenolo ed azoto, ho profittato di questa proprietà per dosare col metodo di Mehner l'azoto azoico.

azoto azoico trov. %: 8,86.

per » » calc. : 8,74.

Questa proprietà potrebbe mettersi in rapporto con le caratteristiche date dal Bamberger a questi composti azoidrossaminici che per azione degli acidi minerali si scindono nei costituenti, ossia formando il radicale idrossilaminico che resta salificato, ed il sale di diazonio che decomponendosi forma fenolo.

La labilità del prodotto da me ottenuto col radicale terpenico non è così grande come i prodotti del Bamberger, perchè egli per ottenere le condensazioni dovè agire in presenza di acetato sodico, mentre nel mio caso la condensazione avviene egualmente in presenza di acido cloridrico diluito e l'aggiunta dell'acetato sodico disturba in un certo qual modo l'andamento della reazione: si ottiene un prodotto colorato in giallo oscuro che contiene molte impurezze.

La benzolazo idrossaminossima dell'α terpineolo dà, come tutti i derivati azoidrossaminici, un sale di rame che si può ottenere facilmente aggiungendo ad una quantità equimolecolare di questa sostanza sciolta

in alcool la quantità corrispondente di acetato di rame sciolto in acqua. Si ottiene una polvere rossiccia solubile in alcool a caldo e che cristallizza molto bene in aghetti da questo solvente. Fonde a 163°. Determinato il rame si è avuto:

trov. %: Cu 9,13.

per $C_{16}H_{23}N_4O_3 \frac{Cu}{2}$ calc. : 9,05.

Questo risultato è singolare, perchè si poteva presumere che, per saturare un atomo di rame, potesse bastare una molecola del composto organico in virtù dei due ossidrili ossimico ed azoidrossammico. Date che ne sono occorse due molecole si può pensare che sia entrata in gioco l'una o l'altra delle due funzioni ossidrilate.

Il Bamberger (1) ha ottenuto soltanto prodotti di copulazione con le idrossilamine grasse o aromatiche, con i sali di diazonio della p. toluidina. Con le altre non ebbe alcuna reazione.

Condensando l'idrossilaminossima dell'α-terpineolo, con i sali di diazonio delle toluidine, solo il prodotto para dà un prodotto definito e stabile il meta non reagisce, l'orto reagisce ma la sostanza formatasi si decompone subito dando svolgimento d'azoto e trasformandosi in una massa peciosa.

La condensazione l'ho effettuata nelle stesse condizioni usate pel cloruro di diazo benzolo.

Col cloruro di p. toluil diazonio si ottiene così un composto colorato in giallo sporco, solubile in alcool e che cristallizzato da questo solvente fonde a 71°. Disseccato nel vuoto l'ho sottoposto ad analisi elementare:

trov. %: C 60,95 ; H 7,83.

per $C_{17}H_{26}N_4O_3$ calc. : 61,03 ; 7,84.

Anche questo composto è solubile negli alcali diluiti e freddi, e precipita mediante anidride carbonica. Gli alcali un po' concentrati e caldi lo decompongono rapidamente.

Sciolto in alcool dà con cloruro ferrico colorazione verde che poi diviene azzurra. Dà anch'esso un sale di rame che cristallizzato dall'alcool fonde a 135°. Determinato il rame si è avuto:

trov. %: Cu 8,75.

per $C_{17}H_{25}N_4O_3 \frac{Cu}{2}$ calc. : 8,67.

L'idrassilaminossima dell'α terpineolo reagisce pure facilmente con il sale di diazanio della p.fenetedina, dando una sostanza color nocciola che si scioglie facilmente in alcool e cristallizzata da questo solvente fonde a 160°.

(1) Ber., 32, 1547 (1899).

Dà anch'essa, come gli altri composti analoghi, con cloruro ferrico colorazione bleu ed un sale di rame che cristallizzato da una miscela di alcool e di acetone fonde a 163°.

Determinato il rame si è avuto:

trov. %: Cu 7,94.

per $C_{18}H_{27}N_4O_4\frac{Cu}{2}$ calc. : 8,04.

RIDUZIONE DEL BENZOL AZO IDROSSAMINOSSIMA DELL'α TERPINOLO.

Data la facilità con cui questo composto si altera di fronte agli acidi inorganici concentrati, o di fronte alle soluzioni alcaline concentrate, ho tentata la prima riduzione in ambiente neutro con idrosolfito sodico.

Si ottiene così una sostanza bianca solubile in alcool e cristallizzata da questo solvente fonde a 201° decomponendosi.

Essiccata nel vuoto l'ho sottoposta ad analisi elementare:

trov. %: C 59,46; H 7,99.

Considerando che con questa riduzione sia giunto a trasformare il gruppo azo in idrazo si ottiene il composto $C_{16}H_{26}N_4O_3$ per il quale si calcola: C 59,58 %; H 8,13 %.

Questo prodotto di riduzione dà anch'esso un sale di rame, il quale, dopo cristallizzazione dà una miscela di alcool e acetone, fonde nettamente a 151° decomponendosi. Determinato il rame si è avuto:

trov. %: Cu 8,90.

per $C_{16}H_{25}N_4O_3\frac{Cu}{2}$ calc. : 9,00.

Ho tentato di ridurre cataliticamente, il composto $C_{16}H_{24}O_3N_4$, con nero di platino, ma sono giunto soltanto a trasformare il gruppo azo in idrazo, ottenendo cioè la stessa sostanza avuta per riduzione con idrosolfito sodico.

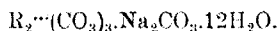
La riduzione con acido cloridrico concentrato e cloruro stannoso non mi ha dati neppure buoni risultati.

La riduzione di questi composti azoidrossaminici aril terpenici sarà oggetto di nuove ricerche.

Genova. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

CANNERI G. — I carbonati doppi tra le terre rare e il tallio monovalente.

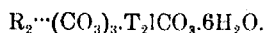
Se alla soluzione acquosa di carbonato talloso si aggiunge quella, possibilmente neutra, di nitrato di lantanio si forma un precipitato gelatinoso dovuto al doppio scambio che avviene tra i due sali che provoca la separazione del carbonato della terra. Se questo precipitato si lascia a freddo in contatto dell acqua madre per tre o quattro giorni esso si va mano mano trasformando per assumere un aspetto nettamente cristallino. La massa cristallina che si forma non è minore di quella del carbonato gelatinoso da cui proviene e risulta costituita da piccoli cristalli tabulari molto rifrangenti. Tali cristalli oltre al carbonato della terra contengono tallio e precisamente nelle proporzioni di una molecola di carbonato di lantanio per una di carbonato talloso. L'eccesso di carbonato talloso presente nella soluzione reagisce perciò ulteriormente sul carbonato di lantanio gelatinoso per dare origine al sale doppio. Questo comportamento del carbonato talloso di fronte ai sali corrispondenti delle terre rare costituisce un'altra prova della stretta analogia tra i metalli alcalini e questo elemento nella sua valenza minore. Sono infatti conosciuti da tempo i composti di addizione tra i carbonati delle terre e quelli di potassio e del sodio ed anche dell'ammonio. Quelli del sodio, per i quali veniva data da R. Y. Meyer e Z. Hiller [1] una formulazione non molto soddisfacente, sono stati ripresi recentemente in esame da Zambonini e Carobbi [2] i quali hanno determinate con esattezza le condizioni di riproducibilità e la composizione degli individui chimici che si accorda con la formola generale:

$$R_2^{\cdots}(CO_3)_3.Na_2CO_3.12H_2O.$$

In analogia a quanto si verifica per i composti di addizione tra i carbonati degli elementi della cerite e quelli di potassio e di ammonio, preparati dallo stesso Meyer, anche quelli di sodio si combinano molecola a molecola.

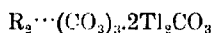
Sospinto dal criterio dell'analogia che lega il tallio talloso ai metalli alcalini mi sono indotto a prepararne i composti di addizione coi carbonati degli elementi del gruppo del cerio.

(1) Z. Anorg. allgem. chem., **41**, 97 (1904). (2) Questa Gazzetta, **54**, 53 (1924).

Aggiungendo la soluzione neutra dei nitrati delle terre alla soluzione fredda di carbonato talloso si ottengono dopo alcuni giorni delle masse cristalline o microcristalline voluminose leggere la cui formola generale corrisponde allo schema:

$$R_2^{\cdot\cdot\cdot}(CO_3)_3.Tl_2CO_3.6H_2O.$$

Anche l'ittrio dà luogo ad una forma di combinazione identica.

Ma il carbonato talloso non dà, come finora è stato riscontrato nel caso degli elementi alcalini, una sola forma di combinazione coi carbonati dei metalli del gruppo del cerio. Oltre quella più sopra indicata, che cristallizza in forme tabulari voluminose, esiste una seconda forma che si distingue nettamente dalla prima per l'abito cristallino e per la densità molto superiore. La formola generale che spetta a questo tipo di combinazione può rappresentarsi mediante lo schema:

$$R_2^{\cdot\cdot\cdot}(CO_3)_3.2Tl_2CO_3$$

Due molecole di carbonato talloso sono combinate con una di carbonato della terra. I sali cristallizzano anidri in minuti prismi tondeggianti riuniti, il più delle volte, a formare aggregati in forma di piccole rosette.

Questi composti si ottengono facilmente quando la soluzione del nitrato della terra venga fatta reagire con la soluzione satura a caldo del carbonato talloso e magari si rinnuovi ripetutamente il liquido in modo che la fase solida si trovi costantemente in contatto con la soluzione satura del sale talloso. Mentre nel caso dei composti molecola a molecola quello che si presenta meglio cristallizzato è il sale di lantanio,per questi è quello di neodimio.

Se alla soluzione satura a caldo di carbonato di tallio si aggiunge quella di nitrato di neodimio si forma, come al solito, un precipitato gelatinoso ma esso va mano mano diminuendo di volume ed assumendo la forma cristallina. Se si agita con una bacchetta di vetro contricando lungo le pareti del recipiente, nei punti nei quali è avvenuto lo sfregamento si vanno depositando, dopo un certo tempo, tanti minutissimi cristallini. Questo fenomeno non si verifica affatto quando si formano i composti meno densi della formola I:I che si originano dalle soluzioni meno concentrate di carbonato talloso.

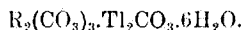
In questa differenza di comportamento io credo di poter identificare il diverso modo di formazione delle due specie chimiche e nello

stesso tempo la ragione per la quale, nelle differenti condizioni, si origina l'una o l'altra. Mentre infatti i composti meno ricchi di carbonato talloso si formano per effetto del contatto tra il carbonato della terra e gli joni presenti del sale talloso, gli altri si ottengono per un processo di soluzione del carbonato della terra e successiva ricristallizzazione del sale doppio.

I carbonati delle terre sono effettivamente, sebbene poco, solubili nella soluzione concentrata dei carbonati alcalini e dalla soluzione ricristallizzano quantitativamente sotto forma di sali doppi. Il carbonato d'ittrio, che è molto più solubile degli elementi della cerite, si scioglie addirittura quantitativamente nella soluzione molto concentrata di carbonato sodico e ricristallizza pressochè completamente sotto forma di carbonato doppio. Nel carbonato talloso le terre non sono altrettanto solubili che nei carbonati alcalini perchè la soluzione acquosa satura di quello non esercita lo stesso potere dissolvente, per esempio, della rispettiva soluzione di carbonato sodico, e ciò per effetto della grande differenza di solubilità tra i due sali.

Mentre infatti, secondo Löwel, 100 parti della soluzione acquosa satura a 15° contengono gr. 16,2 di carbonato sodico, la stessa quantità di acqua saturata a 15°,5 con carbonato talloso ne contiene disciolti, secondo Crookes, solo gr. 4,2. In questo senso si spiegherebbe che solo quando i carbonati delle terre si trovano in presenza di soluzioni sature a caldo di carbonato talloso possono venire disciolti anche in minima parte e ricristallizzare dalla soluzione sotto forma di sale doppio in modo che attraverso questo processo continuo tutto il carbonato della terra si trasforma in definitiva nel prodotto cristallino pesante che si ritrova cristallizzato sulle pareti del recipiente e che corrisponde alla composizione di due molecole di carbonato talloso per una del carbonato della terra. Quando invece la soluzione è molto più povera di joni CO_3'' allora la reazione che porta alla formazione dei composti dalla formola I : I sembra compiersi senza che intervenga il fenomeno, evidente nell'altro caso, della soluzione e successiva cristallizzazione.

Oltre al metodo di preparazione diretta, che è quello che offre le maggiori garanzie sulla purezza dei prodotti ottenuti, ho voluto sperimentare se ai medesimi risultati si pervenga facendo avvenire lo scambio semplice tra i sali di sodio e il carbonato talloso. I sali di sodio venivano preparati secondo le indicazioni di Zambonini e Carobbi e, spremuti alla pompa, erano sospesi nella soluzione fredda di carbonato talloso. Pur manifestandosi nettamente la tendenza allo scambio tra sodio e tallio tuttavia, anche dopo molto tempo, non si riusciva ad

ottenere composti esenti completamente di sodio dalle soluzioni mantenute a temperatura ordinaria alla quale si raggiunge evidentemente uno stato di equilibrio tra il sale di sodio e quello di tallio. Solo per prolungato riscaldamento a bagno maria lo scambio si compie in modo praticamente completo e permette di pervenire a composti della formola:

$$R_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3.6H_2O.$$

Le analisi dei vari composti furono eseguite precipitando prima il tallio come ioduro e successivamente l'ossalato della terra nel filtrato.

Carbonati doppi dalla formola: $R_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3.6H_2O$.

Composto					
$La_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3.6H_2O$ Cristalli bianchi	trov. %:	La 27,1;	Tl 39,66;	H_2O 10,6.
	calc. :	» 26,9;	» 39.46;	» 10,45.
$Ce_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3.6H_2O$ Microcrist. bianco	trov. %:	Ce 27,21;	Tl 39,6;	H_2O 10,32.
	calc. :	» 27,08;	» 39,38;	» 10,43.
$Nd_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3.6H_2O$ Microcrist. rosa pallido	trov. %:	Nd 27,8;	Tl 39,5;	H_2O 10,1.
	calc. :	» 27,62;	» 39,04;	» 10,34.
$Pr_2(CO_3)_2.Tl_2CO_3.6H_2O$ Microcrist. verde chiaro.	trov. %:	Pr 27,21;	Tl 39.18;	H_2O 10,61.
	calc. :	» 27,05;	» 39,31;	» 10,4.
$Y_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3.6H_2O$ Microcrist. bianco	trov. %:	Y 18,91;	Tl 44,03;	H_2O 11,7.
	calc. :	» 19,01;	» 43,71;	» 11,57.

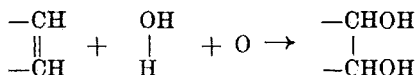
Carbonati doppi dalla formola: $R_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3$.

Composto			
$La_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3$ Microcrist. bianco	trov. %:	La 19.76;	Ti 58.8.
	calc. :	» 19,94;	» 58,54.
$Ce_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3$ Microcrist. bianco	trov. %:	Ce 19,8;	Tl 58.72.
	calc. :	» 20,1;	» 58,48.
$Nd_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3$ Microcrist. rosa	trov. %:	Nd 20.37;	Tl 58,4.
	calc. :	» 20,54;	» 58,08.
$Pr_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3$ Microcrist. verde	trov. %:	Pr 20,26;	Tl 58,51.
	calc. :	» 20,16	» 58,37.
$Y_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3$ Microcrist. bianco	trov. %:	Y 13,81;	Tl 63,76.
	calc. :	» 13,7;	» 63,03.

Firenze. — Laboratorio di chimica inorganica e chimica fisica della R. Università. Maggio 1927.

CHARRIER G. e MOGGI A. — Sull'ossidazione di idrocarburi ciclici con la soluzione acetica di perossido di idrogeno.

In una nota precedente (1) è stata interpretata l'ossidazione degli ortochinoni e degli idrocarburi ciclici corrispondenti con soluzione alcalina di permanganato potassico ammettendo un meccanismo di addizione analogo a quello che si verifica col legame etilenico:

$$\begin{matrix} -CH \\ \| \\ -CH \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ | \\ H \end{matrix} + O \rightarrow \begin{matrix} -CHOH \\ | \\ -CHOH \end{matrix}$$

Poichè gli ortochinoni in soluzione acetica alla temperatura del bagnomaria bollente vengono rapidamente trasformati dal peridrolo (H_2O_2 al 30 %) nell'acido dicarbossilico corrispondente, fatto questo che appoggia fortemente l'ipotesi di un meccanismo addittivo nell'ossidazione di queste sostanze, abbiamo pure voluto studiare l'azione della soluzione acetica di peridrolo su alcuni idrocarburi ciclici, in relazione anche alla presenza od assenza in essi di ponti a legame etilenico del tipo fenantrenico, cioè di gruppi —CH=CH— trovantisi fra due atomi di carbonio quaternari, ai quali non aderiscono più atomi di idrogeno. Considerando il comportamento all'ossidazione, ad esempio con la soluzione acetica di bicromato sodico, degli idrocarburi ciclici più noti, si rimane colpiti dal fatto che danno soltanto direttamente ortochinoni quegli idrocarburi che contengono tali ponti nelle condizioni sopraccennate, mentre quelli che si ammette contengano gruppi —CH=CH— in condizioni diverse, come ad esempio il benzolo, la naftalina, l'antracene non danno mai direttamente ortochinoni.

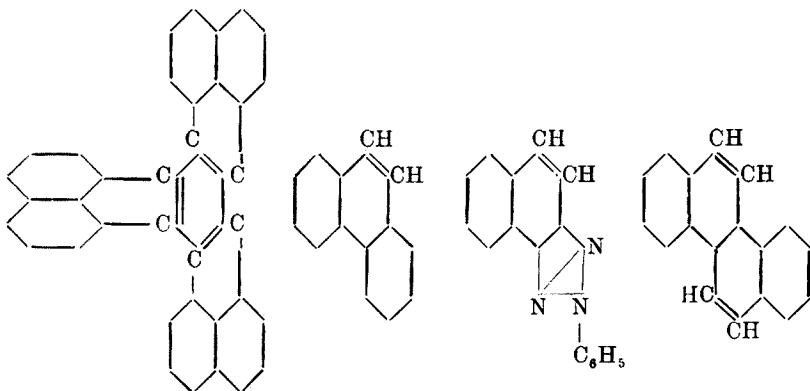
Sono nelle condizioni volute per formare direttamente ortochinoni il fenantrene, il retene, il crisene, gli N-aril-α,β-naftotriazoli, ecc. i quali effettivamente danno luogo con facilità nell'ossidazione diretta a questi corpi, che non si possono ottenere direttamente dagli altri idrocarburi ciclici, ma soltanto si preparano per ossidazione dei loro derivati.

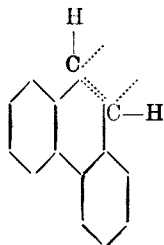
Alcuni idrocarburi ciclici, come la naftalina, l'antracene e il pirene, danno bensì per ossidazione diretta chinoni, ma questi non contengono i due gruppi carbonilici vicini, e negli idrocarburi corrispondenti si ammette generalmente un legame fra gli atomi di carbonio corrispon-

(1) *Charrier G.* e *Beretta A.*, questa Gazzetta, 54, 988 (1924).

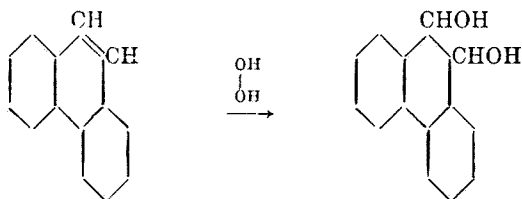
denti ai gruppi carbonilici dovuto a valenze secondarie come nella naftalina o a valenze normali come nell'antracene e nel pirene.

Il decaciclene si dimostra molto resistente all'attacco col bicromato sodico in acido acetico glaciale bollente e non fornisce affatto chinoni: in esso non è infatti presente alcun ponte a legame etilenico trasformabile in aggruppamento ortochinonico, come risulta dal confronto della sua formola di struttura con quella, ad esempio, del fenantrene, del 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo e del crisene, che contengono uno o due dei suddetti ponti:

C C C C C C CH CH CH CH N N N C_6H_5 CH CH HC CH

La teoria di Thiele, che considera il benzolo come un sistema saturo contenente tre doppi legami coniugati, permette di prevedere la speciale reattività del ponte a legame etilenico del tipo fenantrenico, poichè a differenza del benzolo nel fenantrene è impossibile ammettere una completa saturazione delle valenze parziali. Supponendo che nei due nuclei esterni, analogamente a quanto si ammette avvenga nel benzolo, si verifichi reciprocamente una completa saturazione delle valenze parziali, rimangono libere in tal modo le due valenze parziali del ponte mediano —CH=CH—:

H C C—H

le quali possono facilmente dar luogo a processi addittivi.

Per quanto riguarda il comportamento degli idrocarburi ciclici studiati verso la soluzione acetica di perossido di idrogeno abbiamo completamente confermato le previsioni fatte, constatando che presentano molta resistenza all'ossidazione quelli nei quali non sono contenuti ponti non saturi —CH=CH— trovantesi nelle condizioni del ponte del tipo fenantrenico, quelli stessi cioè che non danno per ossidazione diretta ortochinoni come il benzolo e la naftalina, mentre si ossidano molto più facilmente quelli che contengono un ponte non saturo nelle sopraindicate condizioni e che quindi forniscono direttamente all'ossidazione ortochinoni. Sono in questa condizione, come abbiamo visto, il fenantrene, il 2-N-fenilnaftotriazolo, ecc. i quali presentano una costituzione molecolare che permette la formazione di prodotti intermedi di addizione del tipo:

CH / CH —(OH, OH)→ CHOH / CHOH

che poi possono ossidarsi a chinoni o direttamente per rottura del ponte ad acidi dicarbossilici.

L'acenaftene che contiene un ponte etilenico saturo $—CH_2—CH_2—$ si dimostra molto meno ossidabile nelle condizioni studiate e fornisce l'acenaftenchinone e l'acido naftalico.

Per quanto riguarda l'ossidazione del benzolo con soluzione acetica di peridrolo non abbiamo potuto confermare le osservazioni di **A. R.** Leeds ([2]), secondo le quali si ottengono in questa reazione fenolo e acido ossalico. L'acido ossalico viene trasformato rapidamente dal perossido di idrogeno in soluzione acetica in anidride carbonica ed acqua, come abbiamo potuto constatare sperimentalmente e come era da prevedersi date le ricerche di Hollemann ([3]) sull'ossidazione degli acidi α-chetonici colla soluzione acetica di perossido di idrogeno, contenendo anche l'acido ossalico l'aggruppamento —CO—COOH. Tale ossidazione d'altronde si sa che avviene anche con soluzione acquosa di perossido di idrogeno ([4]).

([2]) Ber., **14**, 975, 1382 (1881); J. Chem. Soc., **42**, 502 (1882). ([3]) Rec., trav., chim., **23**, 169 (1904). ([4]) *M. Traube*, Ber., **26**, 1478 (1893).

PARTE SPERIMENTALE

(in collaborazione con C. Ferri).

Benzolo. — Riscaldando su bagnomaria bollente in pallone munito di un buon refrigerante a ricadere 15 gr. di benzolo con 300 cc. di acido acetico glaciale e 30 cc. di peridrolo e aggiungendo dopo 7 ore di riscaldamento ancora 10 cc. di peridrolo e continuando così in modo da aggiungere 90 cc. di peridrolo. si ha dopo circa 60 ore di riscaldamento un liquido limpido colorato in giallo, che non precipita diluendolo fortemente con acqua e non risulta contenere acido ossalico, perchè non precipita per aggiunta di soluzione di cloruro di calcio e acetato sodico. Il benzolo viene intaccato molto difficilmente e durante le prime ore di riscaldamento si riscontra pressochè completamente inalterato. Soltanto dopo un riscaldamento prolungato si ossida in parte in acqua e anidride carbonica (formandosi probabilmente come prodotto di demolizione primario acido ossalico, che viene rapidamente ossidato dal perossido di idrogeno) e dando luogo a una resina gialla, che colora la soluzione. Diluendo fortemente, neutralizzando con idrato sodico ed estraendo con etere, si ha dopo eliminazione dell'etere, un prodotto amorfo, incristallizzabile di colore giallo-bruno e di aspetto resinoso. Per controllare il consumo in perossido di idrogeno e la costante presenza di esso nel liquido venne usata la reazione dell'acido percromico.

Per dimostrare l'impossibilità della permanenza dell'acido ossalico in soluzione acetica col perossido di idrogeno a caldo vennero riscaldati su bagnomaria bollente 5 gr. di acido ossalico con 150 cc. di acido acetico glaciale e 30 cc. di peridrolo Merck. Dopo 4 ore di riscaldamento e dopo avere distillato dal liquido 90 cc. di acido acetico, si diluì fortemente con acqua e si aggiunse acetato sodico e cloruro di calcio senza ottenere alcun precipitato di ossalato di calcio.

Naftalina. — In un pallone collegato con refrigerante a ricadere e riscaldato su bagnomaria bollente, si posero gr. 10 di naftalina con 200 cc. di acido acetico glaciale e 70 cc. di peridrolo Merck prolungando il riscaldamento per circa 60 ore. Ogni 5 ore venivano aggiunti 10 cc. di peridrolo: complessivamente vennero impiegati in questa ossidazione 200 cc. della soluzione di perossido di idrogeno. La soluzione dopo breve riscaldamento si colorò in rosso, per diventare poi in seguito di colore bruno intenso, per la formazione di prodotti resinosi in notevole quantità. Dopo raffreddamento si filtrò la soluzione dalla naftalina inalterata cristallizzatasi, e il filtrato ridotto per distillazione a un

terzo del volume e trattato con acqua, diede un precipitato, solubile in buona parte in carbonato sodico. La soluzione così ottenuta concentrata e trattata con qualche goccia di acido cloridrico fumante fornì un precipitato che, cristallizzato dall'acqua bollente con un po' di carboraffina, si riconobbe per acido ortoftalico $HOOC(1)C_6H_4(2)COOH$, pel suo incostante punto di fusione tra 185 e 190° e perchè per riscaldamento in tubo da saggio sublimava facilmente nella caratteristica anidride, fusibile a 128°.

È noto che per l'azione del perossido di idrogeno in soluzione alcalina sull'acido ortoftalico si formano il monoperacido $HOOC.C_6H_4.COOOH$ e il peracido $HOOC.C_6H_4.CO.O.O.CO.C_6H_4COOH$ (5) dei quali il primo molto solubile in tutti i solventi si differenzia così dal secondo il quale è invece pochissimo solubile. Ricerche intese ad isolare il secondo dalla naftalina cristallizzata dall'acido acetico glaciale per raffreddamento, e il primo dalla soluzione acquosa per estrazione con etere diedero risultato negativo, cosicchè l'unico prodotto che abbiamo potuto caratterizzare nell'azione della soluzione acetica di perossido di idrogeno sulla naftalina è stato l'acido ortoftalico.

Acenaftene. — Ossidando l'acenaftene con soluzione acetica di peridrolo nelle stesse condizioni descritte a proposito dell'ossidazione della naftalina si ha un prodotto poco solubile che si separa per raffreddamento dalla soluzione acetica, di color giallo che ricristallizzato dall'acido acetico glaciale si riconosce per acenaftenchinone, sia per il suo punto di fusione (255°), sia per il fenilidrazone che si ottiene con cloridrato di fenilidrazina in soluzione acetica, costituito da piccole laminette dorate, fusibili a 177-178°. Dalle acque madri acetiche si riesce a isolare l'acido naftalico, diluendole fortemente con acqua, trattando il precipitato ottenuto con carbonato sodico, decolorando con carboraffina, filtrando e precipitando con acido cloridrico. L'acido naftalico così ottenuto, cristallizzato dall'acido acetico glaciale, si fonde a 266° (anidride).

Fenantrene. — Trattando su b. m. bollente il fenantrene con la soluzione acetica di peridrolo in eccesso (ad esempio 10 gr. di fenantrene, 320 cc. di CH_3COOH e 40 cc. di peridrolo) e continuando il riscaldamento per 16 ore, si nota dapprima un notevole ingiallimento dovuto a formazione di fenantrenchinone, il quale viene poi nel modo noto (6) trasformato dal perossido di idrogeno in acido difenico; si formano contemporaneamente notevoli quantità di resine, cosicchè alla fine della reazione il prodotto, che contiene ancora perossido di idrogeno, è intensamente colorato in bruno. Distillando buona parte dell'a-

(5) *Baeyer* e *Villiger*, Ber., 34, 762 (1901). (6) Questa Gazzetta, 54, 994 (1924).

cido acetico, e diluendo con acqua il residuo, si ha un precipitato che viene estratto con carbonato sodico; l'estratto sottoposto agli opportuni trattamenti già più volte indicati in casi analoghi, fornì da 10 gr. di fenantrene sino a 4 gr. di acido difenico puro, fusibile a 227-228°.

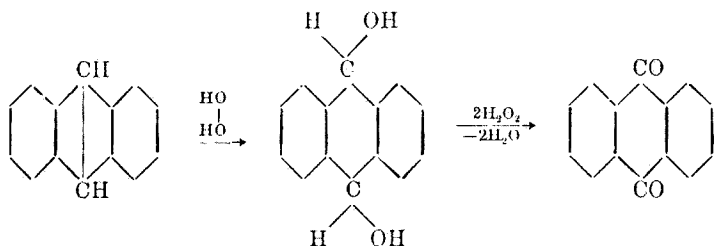
2-N-fenil-α,β-naftotriazolo. — Questo composto si comporta analogamente al fenantrene nell'ossidazione con soluzione acetica di peridrolo formando con ricavo notevole il composto corrispondente all'acido difenico, cioè l'acido o,o'-2-N-feniltriazolilfenildicarbossilico, fusibile a 242°. Gr. 5 di 2 N-fenil-α,β-naftotriazolo con 100 cc. di acido acetico glaciale e 25 cc. di peridrolo si lasciarono a sè per 20 giorni, indi dopo aggiunta di 20 cc. di peridrolo si riscaldarono su b. m. bollente per 12 ore. L'acido dicarbossilico, estratto dal miscuglio della reazione col metodo solito, pesava 3 gr. e si fondeva esattamente a 242°.

Antracene. — Ossidando con perossido di idrogeno la soluzione acetica di antracene si ha, prolungando il riscaldamento su b. m. bollente per 25 ore e avendo cura che sia sempre presente un eccesso di perossido di idrogeno, con buon ricavo la trasformazione dell'antracene in antrachinone. Si formano pochissime resine e l'antrachinone ottenuto, purificato per sublimazione, si fonde a 285°.

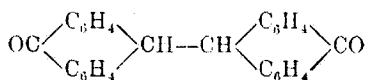
Pavia. — Istituto di Chimica Generale.
Siena. — Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica. Maggio 1927.

CHARRIER G. e CRIPPA G. B. — Azione del perossido di idrogeno e dell'acido ipocloroso sull'antracene.

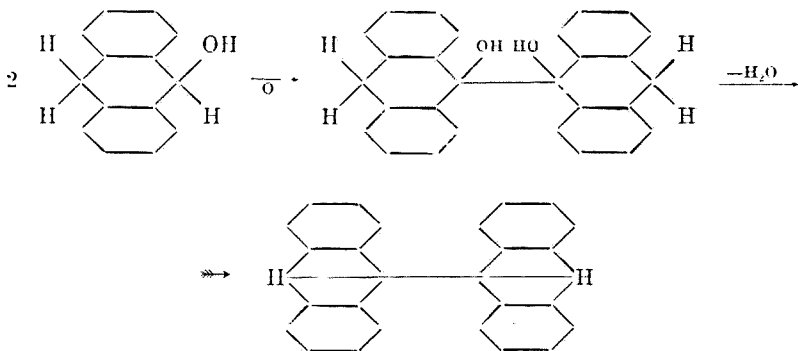
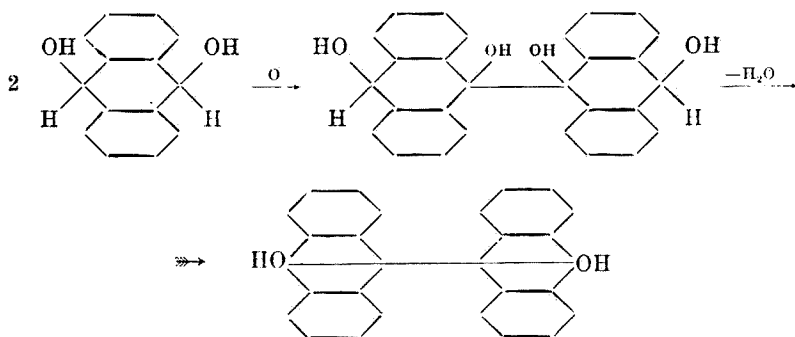
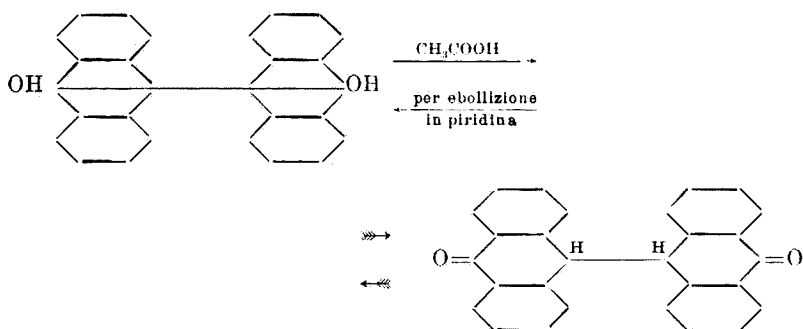
È noto che facendo agire a caldo il perossido di idrogeno sull'antracene in soluzione acetica si ottiene l'antrachinone, la cui formazione si spiega col seguente meccanismo additivo:

CH / CH (antracene) $\xrightarrow{\text{HO} \atop \text{HO}}$ C(H)(OH) / C(H)(OH) $\xrightarrow[-2H_2O]{2H_2O_2}$ CO / CO (antrachinone)

ammettendo la formazione primaria del 9,10-diossidiidroantracene, che per ossidazione fornisce l'antrachinone.

Era perciò interessante di studiare sistematicamente a freddo in soluzione più o meno diluita, all'oscuro e sotto l'azione della luce diffusa e diretta la reazione tra perossido di idrogeno e antracene. Non abbiamo potuto isolare in questa ricerca il 9,10-diossidiidroantracene non ancora noto e certamente molto instabile, ma abbiamo riscontrato accanto all'antrachinone il diantrone:

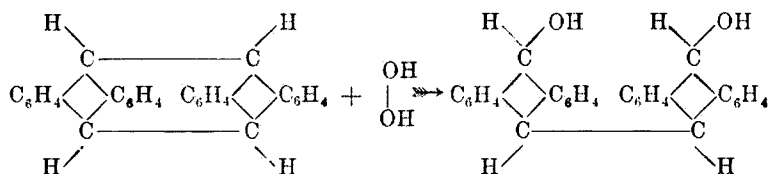
$$OC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4 \diagdown}{\diagdown C_6H_4 \diagup}CH-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4 \diagdown}{\diagdown C_6H_4 \diagup}CO$$

che si forma in quantità rilevante specialmente quando la soluzione di antracene in acido acetico glaciale viene, dopo aggiunta di soluzione di perossido di idrogeno, esposta alla luce solare diretta.

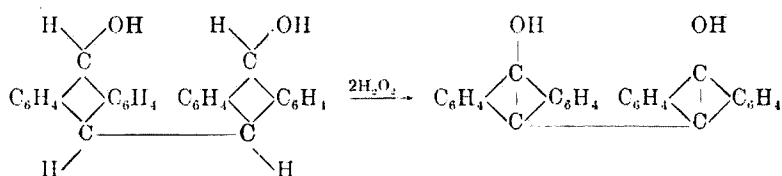
La produzione del diantrone nell'azione del perossido di idrogeno sull'antracene in soluzione acetica conferma la formazione primaria del derivato di addizione in meso, cioè del 9,10-diossidiidroantracene e si può spiegare soddisfacentemente nel modo seguente.

Ricordando che il 9-ossidiidroantracene dà luogo all'antrapinacone che disidratato forma il 9,9'-diantrile:

il prodotto primario di addizione del perossido di idrogeno all'antracene, cioè il 9,10-diossidiidroantracene, dovrebbe con analogo meccanismo formare il diantranolo:

il quale in soluzione acetica si trasforma nel tautomero chetonico, il diantrone:

Barnett, Cook e Mattews ([1]) ottennero per idrolisi con acido solforico in soluzione acetica dal 9,10-cloronitrodiidroantracene il diantrone, che potrebbe quindi formarsi anche in questo modo dal prodotto di addizione del perossido di idrogeno all'antracene, cioè dal 9,10-diossi-diidroantracene.

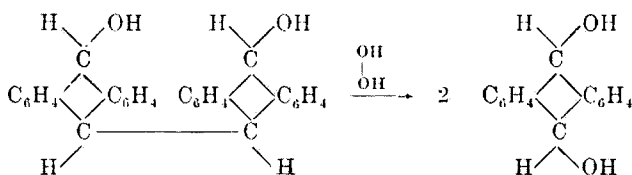
Considerando che sotto l'azione della luce solare diretta il ricavo in diantrone è molto più elevato, si potrebbe pensare anche ad un altro meccanismo di reazione, ammettendo cioè che il perossido di idrogeno si addizioni al diantracene (dimero dell'antracene che si forma appunto per l'azione della luce) secondo lo schema seguente:

([1]) J. Chem. Soc., 123, 1994 (1923).

H H H OH H OH
C C OH C C
C_6H_4 C_6H_4 C_6H_4 C_6H_4 + | → C_6H_4 C_6H_4 C_6H_4 C_6H_4
C C OH C C
H H H H

formando il 10,10'-diossitetraidrodiantrile, il quale ossidato dall'eccesso di perossido potrebbe direttamente trasformarsi in diantrone, oppure fornire il diantranolo:

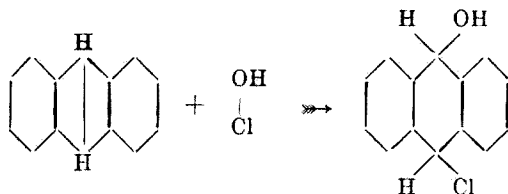
H OH H OH OH OH
C C
C_6H_4 C_6H_4 C_6H_4 C_6H_4 $\xrightarrow{2H_2O_2}$ C_6H_4 C C_6H_4 C_6H_4 C C_6H_4
C C C C
H H

che in soluzione acida si trasporrebbe infine nel diantrone isolato ([2]).

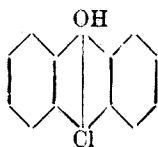
Per azione di un eccesso di perossido di idrogeno il 10,10'-diossitetraidrodiantrile potrebbe a sua volta, addizionandone una seconda molecola, dar luogo al 9,10-diossidiidroantracene:

H OH H OH H OH
C C OH C
C_6H_4 C_6H_4 C_6H_4 C_6H_4 | → 2 C_6H_4 C_6H_4
C C OH C
H H H OH

([2]) *Orndorff* e *Bliss*, Am. Chem. Journ., **18**, 455 (1896); *Dimroth*, Ber., **34**, 222 (1901); *Padova*, Compt. rend., **143**, 121 (1906); **148**, 290 (1909); *H. Meyer*, Ber., **42**, 143 (1909); Monatsh, **30**, 165 (1909); *R. Scholl* e *J. Mansfeld*, Ber., **43**, 1734 (1910); *Kinzlberger e C.*, Prag, D. R. P. 223210 (1910); *Kurt H. Meyer*, Ann., **379**, 37 (1911). Chemische Fabrik Griesheim-Elektron D. R. P. 237751 (1911); *Kurt H. Meyer* e *H. Schlösser*, Ber., **46**, 29(1913); *H. Meyer*, *R. Bondy* e *A. Eckert*, Monatsh, **33**, 1447 (1913); *A. Eckert* e *A. Hofmann*, Monatsh., **36**, 497 (1915); *E. De Barry Barnett*, *J. W. Cook* e *H. H. Grainger*, J. Chem. Soc., **121**, 2059 (1922); *E. De Barry Barnett*, *M. A. Matthews* e *R. F. Hurt*, J. Chem. Soc., **123**, 380 (1923); *E. De Barry Barnett*, *J. W. Cook* e *M. A. Matthews*, J. Chem. Soc., **123**, 1994 (1923); Rec. trav. Chim., **44**, 217 (1925).

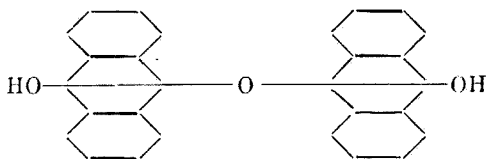
il quale per ossidazione fornirebbe l'antrachinone che sempre accompagna il diantrone nella reazione studiata.

Un altro interessante prodotto di addizione in meso del nucleo antracenico si dovrebbe ottenere per azione dell'acido ipocloroso sull'antracene:

H OH
H
OH
+ |
Cl
H
H Cl

cioè il 9 ossi-10 clorodiidroantracene non ancora noto. Anche questo prodotto non abbiamo potuto isolare allo stato di purezza e neppure il corrispondente prodotto di ossidazione pure sconosciuto, il 9-ossi-10-cloroantracene:

OH
Cl

ma si ottennero miscugli di antracene e di derivati clorurati, molto difficili da scindersi nei componenti.

Da questi miscugli per ebollizione con alcool si riuscì ad ottenere l'etere diantranolico poco solubile in questo solvente e che Goldmann [3] e Liebermann [4] hanno ottenuto con reazione analoga dal 9-ossi-10-bromoantracene (mesobromoantranolo):

HO—O—OH

per cui la formazione del 9-ossi-10 clorodiidroantracene e del suo prodotto d'ossidazione, il 9 ossi-10-clorantracene sembra debba ritenersi accertata.

(3) Ber., **20**, 2437 (1887). (4) Ber., **38**, 1797 (1905).

PARTE SPERIMENTALE

(in collaborazione con E. Saraga).

Antracene e perossido di idrogeno in soluzione acetica. — Aggiungendo ad una sospensione di gr. 10 di antracene in 350 cc. di acido acetico glaciale 30 cc. di peridrolo Merck, riscaldando il tutto su bagnomaria bollente sino a soluzione completa dell'antracene e lasciando quindi a sè allo scuro dopo un certo tempo cominciano a depositarsi aghi di color giallo-bruno, che si riconoscono al punto di fusione 283° e alle reazioni caratteristiche per antrachinone. Filtrando e precipitando il filtrato con acqua si ha un prodotto di color giallo bruno, che si fonde molto male tra 250-270°, rammollendosi parecchi gradi prima. Questo prodotto estratto con polvere di zinco e idrato sodico diluito si scioglieva in gran parte e con l'eccesso di polvere di zinco, eliminabile facilmente con acido cloridrico diluito, rimaneva una sostanza di color giallo, che dava con l'acido solforico concentrato colorazione rossa per aggiunta di traccie di acido nitrico, solubile nella potassa alcoolica con colorazione giallo-rossa e insolubile negli alcali caustici acquosi. Tale sostanza si fondeva entro parecchi gradi, tra 235° e 245°, e si formava col processo descritto in quantità troppo piccola per poterla purificare e sottoporre ad analisi. Alle reazioni colorate che questa sostanza forniva si poteva sospettare trattarsi di diantrone, come abbiamo potuto stabilire con le prove seguenti. Dopo aver tentato in diversi modi di aumentare la formazione di questa sostanza variando la concentrazione della soluzione acetica, la quantità di perossido di idrogeno, la temperatura, impiegando l'azione della luce, ecc. abbiamo stabilito che le migliori condizioni per ottenere con questa reazione quantità considerevoli di diantrone sono le seguenti:

Gr. 50 di antracene commerciale puro (al 97 %) si sospendono in 2000 cc. di acido acetico glaciale, si aggiungono 800 cc. di peridrolo Merck e dopo avere agitato accuratamente per un po' di tempo il miscuglio, lo si espone alla luce solare diretta (possibilmente in giornata estiva): dopo circa 60 ore nel miscuglio non si riscontra più perossido di idrogeno e a questo punto si filtra dal prodotto separatosi durante la reazione o non entrato in reazione (miscuglio di antrachinone, antracene con piccole quantità di diantrone) e il filtrato si concentra a metà. Per raffreddamento si ottiene un'abbondante cristallizzazione di colore giallo-bruno, che è costituita principalmente da un miscuglio di antrachinone con diantrone. Questo miscuglio finamente polverizzato viene

bollito con soluzione al 5 % di idrato sodico e polvere di zinco sino a che non colora più il liquido in rosso e quindi estratto con acido cloridrico al 10 %, sino a che questo non asporta più zinco. Cristallizzato dall'acido acetico, dove è poco solubile anche a caldo, forma una polvere microcristallina gialla, di apparenza sabbiosa, che si fonde molto poco nettamente tra 235-245° e che all'analisi fornisce numeri corrispondenti al diantrone.

trov. %: C 86,85; H 4,88.

per $C_{28}H_{18}O_2$ calc. : 87,04; 4,66.

Per confermare i dati dell'analisi e le reazioni colorate eseguite abbiamo, secondo le indicazioni di Barnett e Matthews ([5]), sottoposto il diantrone ottenuto ad enolizzazione in soluzione piridinica, facendone bollire 10 gr. con 75 cc. di piridina a ricadere per 2 ore. Evitando la filtrazione del prodotto fioccoso formatosi abbiamo, con una porzione del miscuglio raffreddato, ottenuto con anidride acetica il diacetilderivato del diantranolo $C_{28}H_{16}O_2(C_2H_3O)_2$, il quale forma cristalli gialli, che ricristallizzati dall'acido acetico glaciale si fondono decomponendosi verso 280° secondo i dati della letteratura ([6]). Senza isolare il diantranolo potemmo ottenere da una seconda porzione della sospensione piridinica con cloruro di benzoile il corrispondente benzoilderivato $C_{28}H_{16}O_2(C_7H_5O)_2$, polvere di colore giallo-zolfo, che non si fonde al di sotto di 350°.

Il diantranolo rimanente venne ossidato con nitrito di isoamile a diantrachinone $OC(C_6H_4)_2C = C(C_6H_4)_2CO$, che cristallizzato dallo xilolo, dove è pochissimo solubile, forma cristalli di color giallo-canarino, fusibili con decomposizione sopra 300°, solubili in acido solforico concentrato con colorazione verde.

Antracene e acido ipocloroso. — L'acido ipocloroso usato nelle seguenti esperienze venne preparato col metodo di Carius ([7]) facendo reagire un litro di cloro gassoso con 15 gr. di ossido mercurico giallo di recente precipitato e poca acqua: si ha così una soluzione che accanto ad acido ipocloroso libero contiene anche ipoclorito e clorato di mercurio. Ad una sospensione di 12 gr. di antracene puro in acqua si aggiungeva la soluzione di acido ipocloroso prodotta da 3 litri di cloro e 45 gr. di ossido giallo, che doveva contenere circa gr. 4,5 di acido ipocloroso: poco tempo dopo l'aggiunta e tenendo il liquido a temperatura ordinaria in costante agitazione l'antracene cristallino incomincia a trasformarsi in un corpo amorfo, fioccoso, di color giallo-chiaro e tale

([5]) J. Chem. Soc., **123**, 387 (1923). ([6]) Monatsh., **30**, 163 (1909); **36**, 500 (1915); J. Chem. Soc, **123**, 388 (1923). ([7]) Ann. **126**, 196 (1863).

trasformazione continua sino alla totale scomparsa dell'antracene cristallizzato. La sostanza, raccolta e lavata con acqua fredda abbondantemente, pesava dopo essiccamento circa 16 gr. e si fondeva molto incertamente da 180° a 185°, ma già verso 150° cominciava a contrarsi e a imbrunire. Conteneva cloro. Riscaldando la sostanza al disopra del punto di fusione si ha sviluppo di cloro molecolare, visibilissimo colla carta amido-jodurata. Il composto si scioglie all'ebollizione nella maggior parte dei solventi organici, colorandoli in giallo e impartendo loro una fluorescenza violetta molto intensa e più spiccata di quella che si ottiene con l'antracene. Cristallizza una sostanza di color giallo-chiaro che non contiene più cloro e che si fonde tra 230° e 250°. Sospettando si trattasse dell'etere diantranolico di Liebermann (loco citato) abbiamo sottoposto il prodotto di addizione contenente cloro all'ebollizione prolungata con alcool etilico in eccesso: dopo 8-10 ore di ebollizione a ricadere si lasciò raffreddare completamente e si filtrò; la porzione rimasta sul filtro costituita da una polvere cristallina di color giallo-chiaro non conteneva più cloro e si fondeva tra 235° e 245°.

All'analisi diede numeri corrispondenti a quelli dell'etere diantranolico:

trov. %: C 83,20; H 4,72.

per $C_{28}H_{18}O_3$ calc. : 83,58; 4,47.

E' molto verosimile che si tratti dell'etere diantranolico proveniente dalla decomposizione del cloroossiderivato con alcool etilico e sarebbe interessante proseguire questa ricerca, la maggior difficoltà della quale consiste nella preparazione di una soluzione di acido ipocloroso abbastanza concentrata e di titolo noto.

Pavia. — Istituto di Chimica generale.

Siena. — Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica. Maggio 1927.

CHARRIER G. e CRIPPA G. B. — 1,2,3-Triazoli polinucleari e loro prodotti di ossidazione.

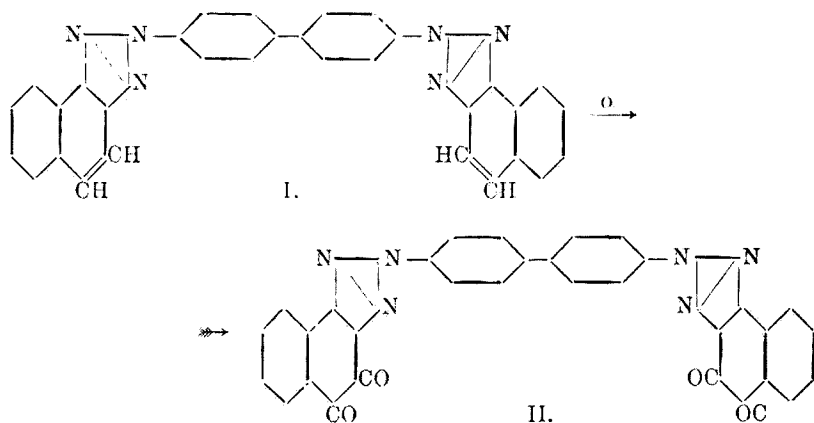
E' noto da ricerche di uno di noi [1] che gli N-aril-α,β-nafto-1,2,3-triazoli, i quali contengono un ponte a legame etilenico del tipo fenantrenico, possono venir ossidati ad ortochinoni. Abbiamo ora voluto preparare 1,2,3-triazoli contenenti due ponti a legame etilenico del suddetto tipo per vedere se da essi fosse possibile preparare per ossidazione con miscela cromica i dichinoni e anche abbiamo ossidato il 2-N-β-antrachinonil-α,β naftotriazolo, tentando di ottenere da esso un dichinone.

Per azione della benzidina diazotata sulla β-naftilamina e susseguente deidrogenazione del disazocomposto così ottenuto, Schmidt e Hagenböcker [2] ottennero un α,β-nafto-1,2,3-triazolo polinucleare, dal quale noi siamo riusciti ad ottenere agevolmente un dichinone, come faceva sperare la sua struttura, contenendo esso due ponti a legame etilenico del tipo fenantrenico:

N—N—⟨ ⟩—⟨ ⟩—N—N
N ... CH, CH ... HC, CH

I. $\xrightarrow{O}$

N—N—⟨ ⟩—⟨ ⟩—N—N
N ... CO, CO ... OC, OC

II.

Infatti il composto ottenuto si comporta come un ortodichinone fornendo col cloridrato di fenilidrazina l'ossidisazocomposto (III), con

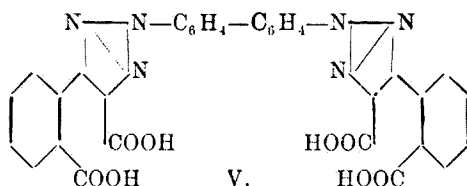
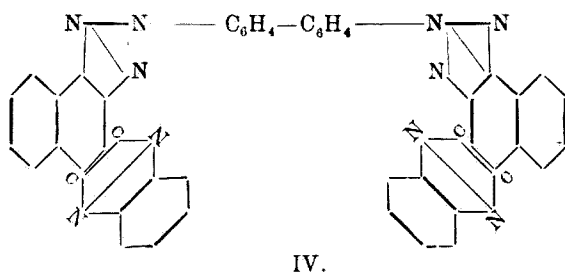
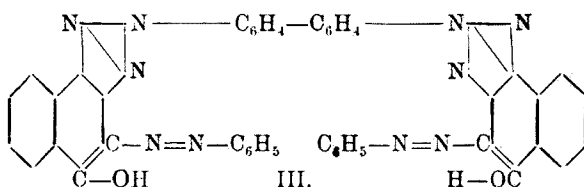
(1) Questa Gazzetta, **54**. 610 (1924); **56**, 191-196 (1926); Rend. Accad. Lincei, I, **33**, 346 (1924); [6], **4**, 312 (1926). (2) Ber., **54**, 2199 (1921).

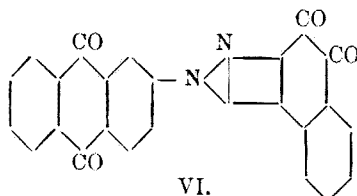
ortofenilendiamina la corrispondente azina doppia (IV) e scindendosi all'ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina in un acido tetracarbossilico (V):

N—N—C_6H_4—C_6H_4—N—N
N N
C—N=N—C_6H_5 C_6H_5—N=N—C
C—OH III. H—OC

N—N —C_6H_4—C_6H_4—N—N
N N
N O O N
O N N O

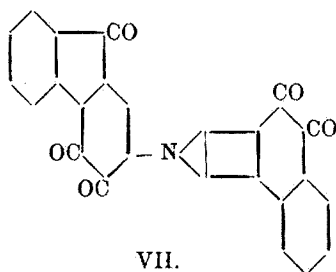
IV.

N—N—C_6H_4—C_6H_4—N—N
N N
COOH HOOC
COOH V. HOOC

Anche il 2-N-β-antrachinonil-α,β-naftotriazolo ottenuto per deidrogenazione dell'o-aminoazoderivato che si forma per azione del solfato di β-antrachinonildiazonio sulla β-naftilamina, già noto (³), dà ossidato con anidride cromica in acido acetico glaciale e anidride acetica, un dichinone:

CO
CO N CO
— N
CO
VI.

(³) D. R. P., 245, 973; A. P. I. 016, 638; D. R. P., 245191.

il cui tino violetto colla soluzione alcalina di idrosolfito è diverso da quello che si ottiene col triazolo corrispondente. Anche il cotone viene tinto sostantivamente in questo tino con un colore giallo-ranciato, mentre nel tino del triazolo corrispondente si ha una tinta gialla.

Per deidrogenazione dell'ortoaminoazocomposto ottenuto per azione del solfato di 2-fluorildiazonio sulla β-naftilamina si ha un triazolo polinucleare che ossidato col metodo seguito nei casi precedenti dà luogo ad un dichinone chetonico, il pentacheto-tetraidro-2N-2-fluoril-α,β-naftotriazolo della struttura seguente:

VII.

Le preparazioni dei dichinoni sopraindicate, che si basano sulla ossidazione diretta dei derivati ciclici corrispondenti, dimostrano come concorra alla formazione dell'ortochinone la presenza del ponte a legame etilenico —CH=CH— di tipo fenantrenico, su cui si è già richiamata l'attenzione in note precedenti.

PARTE SPERIMENTALE.

(in collaborazione con Pagani C., Rovida E. e Azimonti C.)

Difenilbisnaftotriazolchinone $C_{10}H_4O_2 : N_3.C_6H_4.C_6H_4.N_3 : C_{10}H_4O_2$ (formola II). — Gr. 10 di difenilbisnaftotriazolo (formola I), preparato secondo i dati di Schmidt e Hagenböcker (loco citato) e fusibile a 317°, si sospendono in circa 500 gr di acido acetico glaciale, vi si aggiungono 120 gr. di anidride acetica e dopo aver portato il tutto all'ebollizione vi si fa gocciolare nello spazio di un'ora una soluzione di gr. 55 di anidride cromica in poco acido acetico glaciale. Il dichinone si separa già in parte del liquido bollente e completamente per raffreddamento, sottoforma di una polvere microcristallina, di color giallo-ranciato

che si può cristallizzare dal nitrobenzolo, dal qual solvente si separa in forma di minutissimi aghi, che si fondono completamente con decomposizione a 390°, imbrunendo già parecchi gradi prima.

trov. °/₀: C 69,83 ; H 3,21 ; N 15,51.
per $C_{32}H_{16}O_4N_6$ calc. : 70,07 ; 2,91 ; 15,32.

E' insolubile nella soluzione di bisolfito sodico e non forma un tino colla soluzione alcalina di idrosolfito. E' praticamente insolubile in alcool, acido acetico, benzolo, toluolo, ecc.: si scioglie anche pochissimo in nitrobenzolo e in chinolina bollenti.

Il dichinone, così ottenuto, sospeso in acido acetico glaciale bollente e addizionato di una soluzione alcoolica bollente di cloridrato di fenilidrazina nella quantità calcolata, si trasforma dopo ebollizione per qualche tempo, nell'ossiazoderivato corrispondente $C_{10}H_4:(OH)(N_2C_6H_5):N_3C_6H_4 - C_6H_4N_3:(N_2C_6H_5)(OH):C_{10}H_4$ (formola III), il quale ricristallizzato da molto acido acetico glaciale in cui è pochissimo solubile, forma finissimi cristalli di color rosso granato, fusibili completamente a 306°.

trov. °/₀: N 19,10.
per $C_{44}H_{28}N_{10}O_2$ calc. : 19,23.

Il composto è praticamente insolubile anche all'ebollizione nella maggior parte dei solventi organici comunemente usati, e si scioglie pochissimo anche nell'acido acetico glaciale bollente, per cui per cristallizzarlo occorre impiegare un grande volume di solvente. Nel nitrobenzolo si scioglie un po' di più all'ebollizione, ma non si separa bene per raffreddamento, formando una finissima sospensione che non si può filtrare.

La difenazina (formola IV) si ottiene dal dichinone nelle stesse condizioni dell'ossiazoderivato sostituendo al cloridrato di fenilidrazina la quantità corrispondente di ortofenilendiamina. E' praticamente insolubile in tutti i solventi anche all'ebollizione e si purifica bollendola con nitrobenzolo ripetutamente sino a che non colora più questo solvente, e quindi estraendola ancora con acido acetico glaciale e infine con alcool. Si presenta in laminette di color giallo-chiaro, che non si fondono a 435°.

trov. °/₀: N 20,08.
per $C_{44}H_{24}N_{10}$ calc. : 20,23.

E' notevole questo composto per la sua poca solubilità (praticamente insolubile) e per l'elevato punto di fusione.

Sottoponendo all'ossidazione alla temperatura del b. m. bollente il difenilbisnaftotriazolo di Schmidt e Hagenböcker (formola I) impiegando come ossidante la soluzione alcalina di permanganato potassico (dife-

nilbisnaftotriazolo p. I., acqua p. 500, soda caustica p. 2, 5, permanganato potassico p. 10) e prolungando l'ossidazione per 50 ore, si ottiene l'acido tetracarbossilico del difenilbisnaftotriazolo (formola V), che si separa dal miscuglio della reazione col solito metodo descritto in altre note ([1]). Si purifica attraverso il sale di sodio, da cui infine si precipita l'acido sottoforma di una polvere cristallina bianca, fusibile a 330°.

trov. %: N 13,48.
per $C_{32}H_{20}N_6O_8$ calc. : 13,63.

Praticamente insolubile in acqua, si comporta come un acido energico arrossando fortemente la cartina di tornasole azzurra e decomponendo vivacemente i carbonati. Lo stesso acido tetracarbossilico lo si ottiene sottoponendo ad ossidazione invece del ditriazolo il dichinone corrispondente.

2N-β-antrachinonil-α,β-naftotriazolchinone $C_{14}H_7O_2 - N_3 = C_{10}H_4O_2$ (formola VI). — Per deidrogenazione della β-antrachinonilazo-β-naftilamina (polvere cristallina di color rosso granato p. f. 270°, dal solfato di β-antrachinonildiazonio e β naftilamina) col processo al nitrobenzolo e polvere di rame si ha facilmente il 2Nβ-antrachinonil-α,β-naftotriazolo (cristalli gialli dal benzolo p. f. 305°) il quale ossidato con anidride cromica in soluzione di acido acetico glaciale e anidride acetica fornisce il 2-N-β-antrachinonil-α,β-naftotriazolchinone (formola VI), polvere cristallina gialla dal nitrobenzolo, di p. f. 350° con decomposizione.

trov. %: N 10,21.
per $C_{24}H_{11}N_3O_4$ calc. : 10,37.

Il 2-N-β-antrachinonil-α,β-naftotriazolchinone è pochissimo solubile nei comuni solventi organici; con soluzione alcalina di idrosolfito sodico forma un tino di color violetto, che tinge sostantivamente il cotone in giallo-ranciato, mentre il tino del triazolo corrispondente è di color bruno-violaceo e tinge il cotone in giallo-limone.

2-N-2-fluorenonil-α,β-naftotriazoldichinone $C_{10}H_4O_2 = N_3 - C_{13}H_5O_3$ (formola VII). — Per azione del solfato di 2-fluorildiazonio sulla β-naftilamina si ottiene la 2-fluorilazo β-naftilamina, di color rosso ranciato che per la sua insolubilità nella maggior parte dei solventi, riesce di difficile purificazione. Per purificarla si scioglie in piridina bollente e previa aggiunta di carbone animale si filtra la soluzione, da cui si ottiene l'ortoaminoazoderivato per aggiunta di alcool. Sottilissime fogliette di color rosso ranciato, che non si fondono, ma a 360° imbruniscono decomponendosi.

([1]) Ad es., questa Gazzetta, 53, 833 (1923); 56, 195 (1926).

trov. %: N 12,67.

per $C_{23}H_{17}N_3$ calc. : 12,53.

La deidrogenazione della 2 fluorilazo-β-naftilamina si eseguisce bollendo per 10 ore la soluzione chinolinica dell'o-amino-azoderivato con rame. La soluzione chinolinica si filtra bollente e quindi si tratta con forte eccesso di acido acetico diluito. Si ha un precipitato di color bruno-chiaro, che si raccoglie, si lava bene, e, dopo essiccamento, si purifica sciogliendolo in piridina bollente, filtrando e precipitando con alcool. Si ha infine un corpo in fogliette di color bianco-paglierino, che sono stabili sino a 360° senza alcun accenno di rammollimento o di fusione.

trov. %: N 12,43.

per $C_{23}H_{15}N_3$ calc. : 12,61.

L'ossidazione del 2-N-2 fluoril-α,β-naftotriazolo condotta col metodo solito, in sospensione in acido acetico glaciale e anidride acetica, con anidride cromica, fornisce il 2-N-2-fluorenonil-α,β-naftotriazoldichinone (formola VII), sostanza di color rosso-ranciato scuro, insolubile in tutti i solventi saggiati e che non si fonde e neppure si altera a 360°. Si purifica bollendolo ripetutamente con chinolina e infine con alcool.

trov. %: N 9,85.

per $C_{23}H_9N_3O_5$ calc. : 10,07.

Non è solubile nella soluzione alcalina di idrosolfito.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale.

Siena. — Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica. Maggio 1927.

CHARRIER G. e GALLOTTI M. — Contributo alla conoscenza del 2-N-aril-α,β-nafto-1,2,3-triazoli.

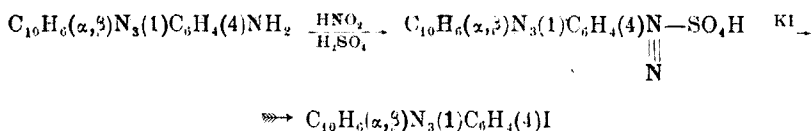
Poichè dalle nostre ricerche precedenti (1) il 2-N-p.aminofenil-nafto-1,2,3-triazolo risultava facilmente accessibile partendo dalla p.aminoacetanilide, abbiamo pensato di utilizzarlo per la preparazione di alcuni derivati del 2-N-fenil-α,β naftotriazolo non ancora noti e non preparabili direttamente.

Diazotando infatti il 2 N-p aminofenil-α,β-naftotriazolo e facendo reagire il solfato del diazonio corrispondente con soluzione concentrata

(1) Questa Gazzetta, 53, 862 (1923).

di ioduro potassico, abbiamo potuto ottenere la sostituzione del diazogruppo col iodio, giungendo al 2-N-p.iodofenil-α,β-naftotriazolo non ancora noto e interessante quale prodotto adatto per lo studio della reazione di Grignard nella serie naftotriazolica :

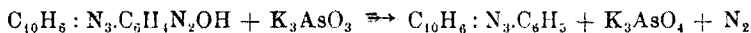
$$C_{10}H_6(\alpha,\beta)N_3(1)C_6H_4(4)NH_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_2} C_{10}H_6(\alpha,\beta)N_3(1)C_6H_4(4)\underset{\underset{N}{|||}}{N}-SO_4H \xrightarrow{KI}$$

$$\rightarrow C_{10}H_6(\alpha,\beta)N_3(1)C_6H_4(4)I$$

Il 2-N-p.iodofenil-α,β-naftotriazolo, a differenza del corrispondente p-bromoderivato, reagisce in sospensione nell'etere anidro con il magnesio, per cui speriamo di poter effettuare col ioduro di 2-N-fenil-α,β-naftotriazolmagnesio $C_{10}H_6(\alpha,\beta)N_3-C_6H_4-MgI$ interessanti sintesi di nuovi derivati della serie dei 2-N aril-α,β-naftotriazoli.

Abbiamo pure tentato di applicare al 2-N-p.aminofenil-α,β-naftotriazolo la reazione di Bart ([2]) nella speranza di poter ottenere da esso l'acido 2-N-fenil-α,β-naftotriazol-p.arsinico secondo la reazione:

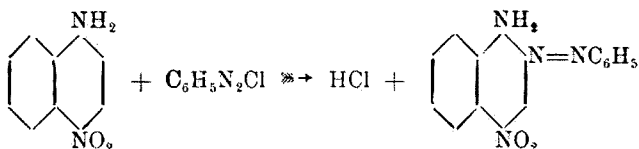
$$C_{10}H_6(\alpha,\beta)N_3(1)C_6H_4(4)\underset{\underset{N}{|||}}{N}-SO_4H \xrightarrow{Na_2HAsO_3} C_{10}H_6(\alpha,\beta)N_3(1)C_6H_4(4)As\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \diagup OH\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$$

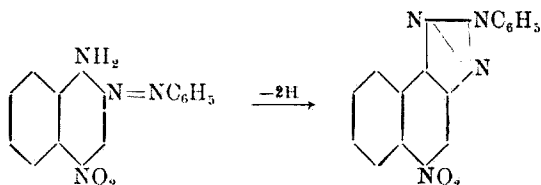
ed essa ha portato effettivamente ad un acido fenilarsinico sostituito, di cui, dato lo scarso rendimento della preparazione, non abbiamo ancora potuto ultimare lo studio, ma la maggior parte del solfato del diazonio ha reagito coll'arsenito alcalino secondo lo schema seguente riducendosi a 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo:

$$C_{10}H_6 : N_3.C_6H_4N_2OH + K_3AsO_3 \rightarrow C_{10}H_6 : N_3.C_6H_5 + K_3AsO_4 + N_2$$

Per nitrazione dell'α-acetonaftalide si ottengono prevalentemente i mononitroderivati isomeri 2 e 4: avendo a disposizione notevoli quantità della 4-nitro 1-aminonaftalina ottenuta appunto per disacetilazione della 4-nitro-α-acetonaftalide, abbiamo voluto provare se tale nitronaftilamina reagiva coi sali di diazonio. Abbiamo infatti ottenuto col clo-

([2]) D. R. P., 250264; Chemischen Fabrik von Heyden D. R. P., 264924; D. R. P. 254343; 254092, 268172; *H. Schmidt*, Ann., 421, 180 (1920).

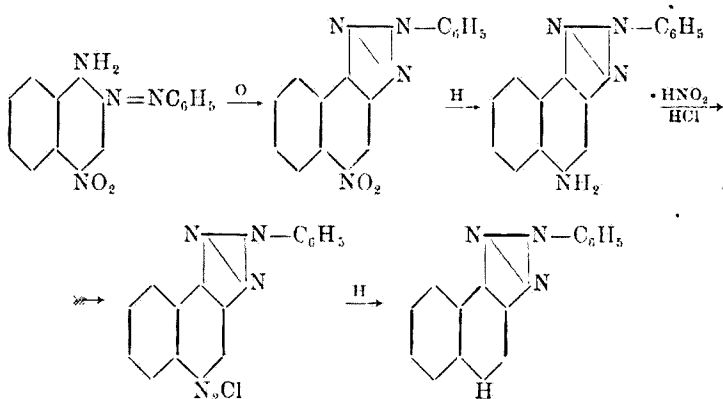
ruro di fenildiazonio un fenilazoaminoderivato, il quale dovette formarsi secondo l'equazione seguente:

$$NH_2,\ NO_2 \;+\; C_6H_5N_2Cl \rightarrow HCl \;+\; NH_2,\ N{=}NC_6H_5,\ NO_2$$

perchè deidrogenato (in soluzione di nitrobenzolo bollente con polvere di rame) forniva facilmente l'1,2,3-triazolo corrispondente:

$$NH_2,\ N{=}NC_6H_5,\ NO_2 \xrightarrow{-2H} N{-}NC_6H_5{-}N,\ NO_2$$

Tale nitroderivato del 2-N-fenil-α,β naftotriazolo nel nucleo naftalinico è per noi interessante, perchè è possibile con esso, riducendo il nitrogruppo ad aminogruppo e con piane reazioni del sale di diazonio corrispondente, giungere a derivati diversi che riusciranno indubbiamente a portar nuova luce su alcune reazioni che da tempo andiamo studiando nel campo degli 1,2,3-α,β-naftotriazoli.

Tra l'altro sarà importante per stabilire definitivamente la struttura del nucleo triazolico constatare se, partendo dal 4-nitro-2-N-fenil-α,β-naftotriazolo ottenuto nel modo sopradetto, riducendolo a 4-aminoderivato e disamidandolo:

$$NH_2,\ N{=}NC_6H_5,\ NO_2 \xrightarrow{O} N{-}N{-}C_6H_5{-}N,\ NO_2 \xrightarrow{H} N{-}N{-}C_6H_5{-}N,\ NH_2 \xrightarrow[HCl]{HNO_2}$$

$$\rightarrow N{-}N{-}C_6H_5{-}N,\ N_2Cl \xrightarrow{H} N{-}N{-}C_6H_5{-}N,\ H$$

si giunge allo stesso 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo fusibile a 107-108°, così facilmente preparabile per deidrogenazione della fenilazo-β-naftilamina, cioè da un β-aminoderato.

PARTE SPERIMENTALE.

(in collaborazione con Casalotto J. M., Masciadri L. e Greppi E.)

2-N-p.iodofenil α,β-naftotriazolo $C_{10}H_6:N_3.C_6H_4J$. — Gr. 26 di 2-N-p.aminofenil-α,β-naftotriazolo ($^1/_{10}$ di mole), fusibile a 200° e preparato secondo i dati precedentemente pubblicati [3] si sciolgono in 200 gr. di acido solforico concentrato e raffreddando in ghiaccio si addiziona la soluzione di gr. 7,5 di nitrito sodico finamente polverizzato, aggiungendolo con cautela a poco a poco e agitando energicamente durante l'aggiunta. Si lascia a sè per mezz'ora a temperatura ordinaria e quindi si versa il miscuglio della reazione a poco a poco agitando bene su 400 gr. di ghiaccio finamente polverizzato. Si lascia a sè per un'ora e quindi l'emulsione di color giallo cupo così ottenuta che contiene il solfato del diazonio naftotriazolico, pochissimo solubile in acqua, si fa gocciolare a poco a poco in una soluzione di 50 gr. di ioduro potassico in 50 cc. di acqua. Si sviluppa abbondantemente dell'azoto e finita l'aggiunta della sospensione del solfato del diazonio si completa la reazione scaldando su b. m. bollente sino a cessazione dello sviluppo gassoso. Si ottiene così un precipitato di color caffè che si lava abbondantemente con acqua sino a scomparsa della reazione acida, indi con alcool bollente nel quale solvente è pochissimo solubile anche a caldo, e infine lo si scioglie in cloroformio bollente e la soluzione decolorata con carboraffina e un po' di iposolfito sodico e filtrata, si precipita con eccesso di alcool. Il precipitato cristallino ancora leggermente paglierino si cristallizza sciogliendolo in molto etere e decolorando ancora con un po' di carboraffina. La soluzione eterea filtrata e concentrata lascia cristallizzare il 2-N p.iodofenil-α,β-naftotriazolo sotto forma di aghi bianchi, lucenti, fusibili senza decomposizione a 218°.

trov. %: J 34,05 ; N 11,54.
per $C_{16}H_{10}N_3J$ calc. : 34,23 ; 11,32.

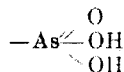
(3) Questa Gazzetta, 53, 864 (1923).

E' poco solubile nell'alcool ed anche nell'etere, molto solubile in in cloroformio, xilolo e acido acetico. Sospeso nell'etere anidro si scioglie abbastanza per reagire col magnesio, formando un derivato organomagnesico solubile.

Acido α,β-naftotriazofenil-p.arsinico $C_{10}H_6:N_3.C_6H_4.As(O)(OH)_2$. — La diazotazione del 2-N-p.aminofenil-α,β-naftotriazolo venne condotta nel modo seguente: 25 gr. dell'aminoderivato si sciolsero in gr. 500 di H_2SO_4 conc., si raffreddò la soluzione a 0° e la si addizionò a poco a poco di una soluzione acquosa concentratissima di gr. 8 di nitrito sodico, avendo cura di agitare continuamente in modo che i vapori nitrosi venissero completamente assorbiti. Finita l'aggiunta si ha una soluzione perfettamente limpida di color giallo-ranciato, che versata cautamente sul ghiaccio fornisce un precipitato amorfo di color giallo citrino. che raccolto, lavato e cristallizzato dall'acido acetico in cui è solubilissimo si ha sotto forma di minute tavolette gialle fusibili a 142° con decomposizione e costituenti il solfato del diazonio corrispondente al 2-N-p.aminofenilnaftotriazolo. Questo solfato è dunque molto stabile e si comporta come i solfati di antrachinonildiazonio, che sono praticamente quasi insolubili in acqua e molto stabili.

Per dimostrare che la sostanza gialla di p. f. 142° era costituita dal solfato di α,β-naftotriazo-p.fenildiazonio venne trasformata per ebollizione con alcool etilico in 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo $C_{10}H_6:N_3C_6H_5$ p. f. 107-108°, e per riscaldamento con acido solforico diluito in 2-N-p.ossifenil-α,β-naftotriazolo $C_{10}H_6:N_3.(1)C_6H_4(4)OH$, che forma cristallizzato dall'acido acetico sottili aghi bianchi, fusibili secondo i dati di Ferreri (4) a 199°.

Per effettuare secondo Bart nel 2-N-p.aminofenil-α,β-naftotriazolo la sostituzione del gruppo $-NH_2$ col residuo:

$$-As\begin{matrix} O \\ \swarrow OH \\ \searrow OH \end{matrix}$$

abbiamo seguito i dati di Schmidt (5) che si riferiscono alla sintesi dell'acido fenilarsinico. La soluzione di arsenito potassico si prepara sciogliendo gr. 198 di anidride arseniosa in cc. 800 di idrato potassico

(4) Questa Gazzetta, 44. I. 638 (1914); Zincke, Ber., 18, 3136 (1885). (5) Ann., 421, 168 (1920).

5N (28 %). Gr. 10 di sale di diazonio (dal p.aminofenil-α,β-naftotriazolo) si sospendono in poca acqua e si addizionano a poco a poco di cc. 20 di soluzione di arsenito potassico; si ha sviluppo di azoto che, aumenta notevolmente per l'aggiunta di polvere di rame. Il sale di diazonio va man mano sviluppando gas e trasformandosi e il suo colore dal giallo passa al bruno, mentre va rapprendendosi in grumi. A questo punto si scalda a b. m. verso 50° per completare la reazione e si alcalinizza il prodotto con idrato potassico per far si che l'acido fenilarsinico sostituito prodottosi possa passare in soluzione. Infine si porta il b m., all'ebollizione e si filtra il liquido bollente per separarlo dalle resine e prodotti secondari insolubili negli alcali. Il filtrato di color giallo, leggermente opalescente, si acidifica con acido cloridrico ottenendo una scarsa precipitazione di fiocchi giallastri, i quali si lavano e si purificano sciogliendoli in idrato sodico diluito e precipitandoli con acido cloridrico. Il prodotto lavato bene e seccato dimostra contenere arsenico e a una determinazione eseguita sulla sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico fornisce numeri che permettono di considerarlo come l'acido fenilarsinico sostituito non perfettamente purificato:

trov. : As 19,47; N 11,85.
per $C_{16}H_{12}N_3AsO_3$ calc. %: 20,32; 11,38.

La sostanza al riscaldamento si decompone imbrunendo senza fondersi e si forma con ricavo così piccolo da renderne molto difficile la purificazione e lo studio. Nella reazione di Bart col nostro sale di diazonio prevale l'azione riducente dell'arsenito alcalino su quella sostituente del diazogruppo, già notata da W. Koenings (6) e da A. Gutmann (7) col cloruro di fenildiazonio e infatti dal residuo insolubile in alcali venne isolata buona quantità di 2-N-fenil-α,β-naftotriazolo, fusibile dopo purificazione a 107-108°.

2 N-fenil-4-nitro-α,β-naftotriazolo $C_{10}H_5(NO_2):N_3C_6H_5$. — Gr. 9,4 di 4-nitro-1-naftilamina, fusibile a 191° si sciolgono in 100 cc. di alcool di 95° e alla temperatura di 30-40°, si addizionano a poco a poco di una soluzione di cloruro di fenildiazonio (ottenuta da gr. 4,7 di anilina bidistillata, 15 gr. di HCl conc. e 30 gr. di acqua); il colore della soluzione dal giallo-ranciato passa al rosso scuro e si separa un precipitato cristallino, che va aumentando per aggiunta di acetato sodico, e che raccolto, lavato prima con alcool, poi con acqua e infine ancora con alcool e seccato, si fonde a 221°. Cristallizzato ripetutamente dallo xilolo è costituito da finissimi aghi di color rosso chiaro, che si fondono co-

(6) Ber., 23, 2672 (1890). (7) Ber., 45, 821 (1912).

stanti a 226°. L'analisi conferma trattarsi della 1-amino-2-fenilazo-4-nitronaftalina.

trov. %: C 65,61; H 4,32; N 19,28.

per $C_{16}H_{12}N_4O_2$ calc. : 65,75; 4,10; 19,17.

Questo o-aminoazocomposto naftalinico è pochissimo solubile nell'alcool e nella maggior parte dei solventi organici comunemente usati in laboratorio.

Bollendo a ricadere per 12 a 15 ore gr. 10 di ortoaminoazocomposto con 100 cc. di nitrobenzolo anidro e gr. 2 di polvere di rame si ha la deidrogenazione colla formazione del 4-nitro-2-N-fenil-α,β-naftotriazolo.

Si distilla via il nitrobenzolo in corrente di vapor d'acqua dopo averlo filtrato per separarlo dal rame, e il residuo si scioglie in acido acetico precipitandolo dalla soluzione acetica con acqua. Il prodotto così ottenuto ben lavato e seccato, si cristallizza dal benzolo con aggiunta di carboraffina, e il prodotto ottenuto in questa cristallizzazione si bolle con alcool (in cui il nitronaftotriazolo è pressochè insolubile) per asportare le impurezze solubili in questo solvente e quindi si cristallizza dal benzolo: si ha una sostanza cristallina che si fonde a 189° e che ricristallizzata ancora dal cloroformio dopo varie cristallizzazioni assume il punto di fusione costante a 191°.

trov. %: C 66,32; H 3,65; N 19,08.

per $C_{16}H_{10}O_2N_4$ calc. : 66,20; 3,44; 19,31.

Aghi di color giallo chiaro praticamente insolubili in alcool a freddo, pochissimo solubili in etere, discretamente solubili, specialmente a caldo, in benzolo, molto solubili in acido acetico glaciale.

Pavia. — Istituto di Chimica Generale.

Siena. — Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica. Maggio 1927.

SANNA Andrea. — Studio sulla velocità di saponificazione delle nitro e alogeno fenilsuccinimmidi in rapporto alla statica molecolare.

I primi studi di Miolati e Longo [1] sulla stabilità della immidi succiniche sostituite nell'azoto hanno messo in rilievo che la stabilità dell'immide diminuisce per l'introduzione di residui alchilici o benzenici al posto dell'idrogeno immidico, e che esiste una profonda differenza fra il comportamento dei radicali alchilici CnH 2n + 1 e i residui benzenici, agevolando questi ultimi meno la formazione e offrendo minor resistenza alla rottura dei complessi ciclici. Fatto questo che porterebbe a concludere che il residuo fenico occupi minor spazio dello stesso metile. Per cui più che lo spazio ed il peso molecolare stesso influisce ed in modo relatinamente intenso il carattere elettropositivo o elettronegativo del residuo stesso. Ora la natura del nucleo fenilico è evidentemente molto meno positiva, per i suoi sei atomi di carbonio compensati da soli sei atomi di idrogeno, di qualsiasi altro idrocarburo saturo; io poi ho potuto constatare sperimentalmente che l'entrata di un gruppo o di un elemento elettronegativo, specie in posizione orto, nel nucleo della fenilsuccinimmide, ne diminuisce la stabilità mentre è stato dimostrato dai suaccennati autori [2] che l'entrata del metile o di un altro gruppo elettropositivo l'aumenta specie se in posizione orto, da ciò si vede che la posizione del gruppo sostituente ha una predominante influenza sulla stabilità molecolare. Fatto che il Meyer [3] aveva già antecedentemente notato nei suoi lavori.

Anche Gilbody e Spranking [4] studiando l'influenza del gruppo metilico sulla formazione di anelli chiusi, sono giunti alla conclusione che la stabilità di un anello immidico legato per l'atomo di azoto ad un anello aromatico, viene aumentato dall'entrata di un gruppo metilico in quest'ultimo. Maggiore importanza poi assumono gli studi di Kellas [5] sull'influenza degli alogeni o del gruppo NO_2, influenza che si manifesta in maniera diametralmente opposta, secondo i risultati da detto autore ottenuti, a quella del metile diminuendo infatti la stabilità della

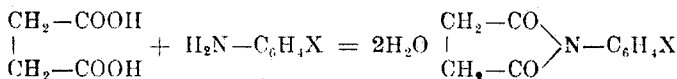
[1] *Miolati* e *Longo*, Rend. Ac. Lincei, **3**, 597 (1894). [2] *Miolati* e *Longo*, Rend. Ac. Lincei, **1**. 351 (1895). [3] *Meyer*, Ber.. **18**, 1265, 2781, 195, 3197. [4] *Gilbody* e *Spranking*, Journal chem. soc, **81**, 787-806 (1902). [5] *Kellas*, Zeitschr. für Phjsch. Chemie-Band, **24**, 221.

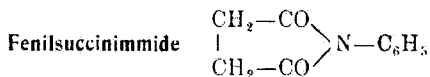
molecola. Sfortunatamente però il Kellas non introdusse nelle sue ricerche il concetto della velocità di reazione ma stabilì solamente quanto per cento di etere dopo un dato tempo era stato saponificato per cui da questo lavoro non è possibile farsi un'idea generale dell'influenza dei gruppi del residuo aromatico sull'andamento dei processi studiati, e la comparazione numerica dei risultati è resa molto difficile. Spinto pertanto da questi studi a credere che la stabilità di qualsiasi composto dipenda sopratutto dal modo con cui l'edificio molecolare viene a disporsi in rapporto alla relativa carica elettropositiva o elettronegativa dei singoli atomi, ho creduto opportuno ricercare se il medesimo fenomeno avvenga per i prodotti di sostituzione cogli alogeni e col gruppo nitro, ed ho studiato perciò la stabilità dei derivati succinici delle cloro aniline, bromoaneline, iodoaneline e nitroaniline. Da questo studio si dovrà pure vedere se aumentando il peso di un sostitente in posizione orto, aumenti pure la stabilità del composto.

PARTE SPERIMENTALE.

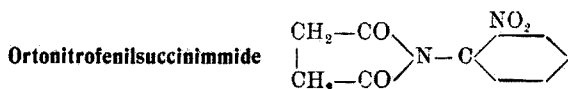
Immidi dell'acido succinico.

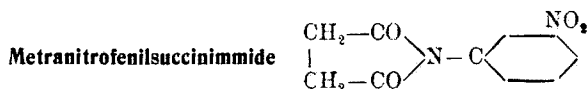
Tutte le fenilsuccinimmidi furono ottenute per azione dell'acido succinico sulle aniline sostituite.

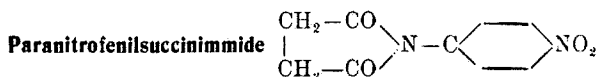
$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + H_2N-C_6H_4X = 2H_2O \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\Big\rangle N-C_6H_4X$$

In un palloncino caudato si mescolavano quantità equimolecolari delle sostanze che si scaldavano lentamente in bagno ad olio.

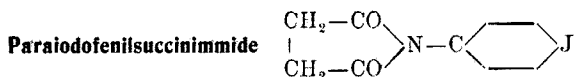
Fenilsuccinimmide $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\Big\rangle N-C_6H_5$

Fu preparata dal Menscktkin [6] nel 1871 dall'acido succinico e dall'anilina. Collo stesso metodo fu da me preparata ottenendo un composto molto puro fondente a 156°.

[6] *Menscktkin*, Liebg's Annalen, 25, 382.

Ortonitrofenilsuccinimmide $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} > N-C_6H_4(NO_2)$

Fu preparata dal Taylor nel 1875 per l'azione diretta dell'acido nitrico fumante sulla fenilsuccinimmide ottenendo due composti isomeri l'orto ed il para che sono però facilmente separabili per cristallizzazione da cloroformio, deponendosi per primo il para derivato mentre l'orto si cristallizza solo più tardi. Io ho seguito però il metodo del Mayer (1902) che l'ottenne per fusione dell'ortonitroanilina con l'acido succinico alla temperatura di 185° per circa un'ora. I cristalli ottenuti di color legno pallido fondevano a 156° cioè corrispondevano alla ortonitrofenilsuccinimmide dagli altri preparati.

Metranitrofenilsuccinimmide $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} > N-C_6H_4(NO_2)$

Non era conosciuta fu da me preparata per la prima volta nel 1899 col metodo suesposto. Cristallizza dall'acqua bollente in forma prismatica incolora punto di fusione 175-176°.

Paranitrofenilsuccinimmide $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} > N-C_6H_4-NO_2$

Preparato dal Taylor col metodo più innanzi accennato fu da me preparata col metodo già descritto cioè per fusione della parantitroanelina con l'acido succinico ad una temperatura fra i 180° e 185°. Ho ottenuto un composto che cristallizza in cristalli di color legno fondenti fra i 205° e i 208°.

Paraiodofenilsuccinimmide $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} > N-C_6H_4-J$

Non era conosciuta. Non essendo possibile la preparazione di questo composto come degli altri due derivati meta e orto mediante la sintesi diretta in palloncino chiuso, stante la gran facilità di decomposizione che anche a basse temperature detti composti hanno, ho ricorso alla

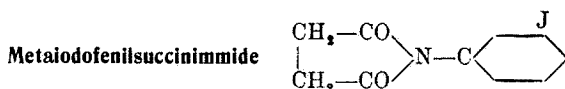
preparazione del corrispondente acido paraiodofenilsuccinammidico facendo reagire l'acido succinico con la paraiodo anilina in soluzione benzenica prolungando l'ebollizione per parecchio tempo, per ottenere poi il composto immidico ho alternato all'ebollizione la distillazione per asportare di quando in quando l'acqua di reazione. Forse la chiusura dell'anello non si ottiene che quando il benzene si soprariscalda; certo che anche portando quasi a secco non si ha decomposizione con liberazione di iodio, ma il liquido diventa oscuro poltiglioso resinoso sì da rendere poi quasi impossibile la purificazione. Il composto ottenuto per evaporazione del solvente si scioglie in alcool e cristallizza dall'acqua alcoolica in aghi sottili sericei di color grigio perla caratteristico in associazioni fiocchiformi. Fonde a una temperatura relativamente bassa, anomalia comune alle tre iodosuccinimmidi, cioè a 86°, il punto di fusione dell'acido corrispondente è di 153°.

All'analisi gr. 0,2150 fornirono 14,9 cc. di azoto corrispondenti a gr. 0,01689 a 17,5° e 75 mm.

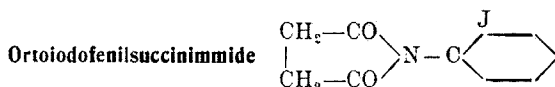
trov. %: 4,77.

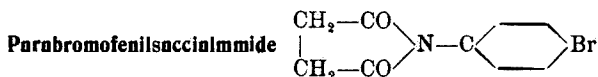
per $C_{10}H_8O_2NI$ calc. : 4,67.

Metaiodofenilsuccinimmide

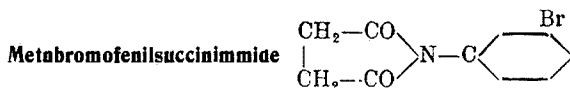
$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} \rangle N - C_6H_4J$$

La sintesi della metaiodofenilsuccinimmide non presenta maggiore difficoltà dell'altra ma estremamente difficile è la purificazione e la separazione dallo aminoacido. Anche per questo isomero la cristallizzazione si ottiene soltanto per evaporazione lenta dell'adatto solvente. Il rendimento in immide è assai basso.

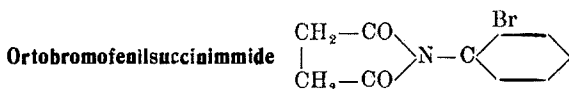
Ortoiodofenilsuccinimmide

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} \rangle N - C_6H_4J$$

Non era conosciuta. Fu ottenuta sempre con lo stesso metodo sciogliendo il prodotto della reazione in alcool precipitando con acqua e da una nuova soluzione alcoolica per raffreddamento con ghiaccio si ottiene il prodotto in abito cristallino incoloro.

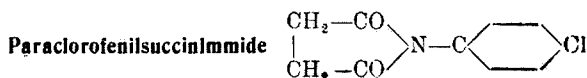
Parabromofenilsuccinimmide $\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} \!\!>\! N-C\langle\bigcirc\rangle Br$

Non era ancora conosciuta. Fu preparata per sintesi diretta dell'acido succinico con la parabromoanelina in bagno ad olio tra i 180° e i 185°. Cristallizza dall'alcool bollente in prismi incolori ruvidi e fragili quasi insolubile nell'acqua bollente, solubilissimo nei solventi organici, fonde a 171°. All'analisi gr. 0,2220 fornirono 13,2 cc. di azoto corrispondenti a gr. 0.01502 a 18°,2 e 752 mm.

trov. °/₀ : 5,48.
per $C_{10}H_8O_2NBr$ calc. : 5,52.

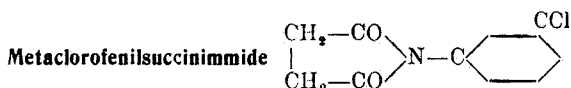
Metabromofenilsuccinimmide $\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} \!\!>\! N-C\langle\bigcirc\rangle$ (Br in meta)

In modo completamente analogo al composto para fu ottenuta la metabromofenilsuccinimmide partendo dalla metabromoanilina. La durata della sintesi fu maggiore per evitare che alzandosi troppo la temperatura col vapor d'acqua venisse asportata della bromoanilina. La cristallizzazione dall'alcool caldo non presenta speciale difficoltà data che la separazione di questi prodotti è facile e completa, essendo questi solubili in acqua calda e quindi facilmente asportabili. Cristallizza in aghi prismatici incolori, lucenti, fondenti a 118°.

Ortobromofenilsuccinimmide $\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} \!\!>\! N-C\langle\bigcirc\rangle$ (Br in orto)

Con identica preparazione alle altre due ho ottenuto questo composto partendo dall'ortobromoanilina. Il prodotto è solubile in alcool e presenta spiccato il fenomeno di deporsi con diluizione con acqua allo stato di soprafusione. E solo indovinandò la concentrazione della soluzione la temperatura e il titolo del solvente idroalcoolico si ottiene che il prodotto cristallizzi in meravigliose associazioni fiocchiformi bianche e leggere che raccolte e asciugate su filtro spontaneamente si polverizzano. Fonde a 91° e la sua purificazione data l'alta percentuale dei sottoprodotti è molto difficile.

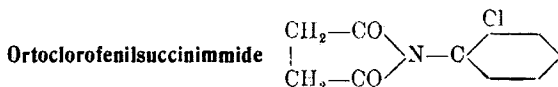
Paraclorofenilsuccinimmide

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>N-C_6H_4-Cl$$

Fu ottenuta per intima fusione della paracloranilina con acido succinico ad una temperatura di 190°. È solubilissima in tutti i solventi organici e cristallizza assai bene dall'alcool acquoso bollente in aghi sottili bianchi leggeri fondenti a 170°. Si forma anche un sotto prodotto facilmente separabile scaglioso dotato di lucentezza argentea e di peso specifico assai basso e di cui mi riservo un ulteriore studio.

Metaclorofenilsuccinimmide

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>N-C_6H_4Cl\ (CCl\ in\ meta)$$

Fu ottenuta dalla metacloro anilina col solito procedimento mantenendo però la temperatura relativamente bassa perchè la reazione si inizia assai prima dei 180°. La purificazione è stata lunga e laboriosa ma il rendimento molto buono. Cristallizza dall'acqua bollente in aghi prismatici fragili, quasi incolori fondenti a 142°.

Ortoclorofenilsuccinimmide

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>N-C_6H_4Cl\ (Cl\ in\ orto)$$

Fu ottenuto per soluzione dell'acido succinico nella ortocloranilina portando la miscela in bagno ad olio tra i 175° e i 185°. Cristallizza da una soluzione alcoolica molto diluita con acqua calda in aghetti simili a quelli dei suoi due isomeri di posizione La purificazione è rapida e facile. Fonde a 75°.

All'analisi gr. 1,0355 hanno dato gr. 0,068649 di azoto.

per $C_{10}H_8O_2NCl$ calc. : 0,6838.

trov. %: 0.6285

Metodo di ricerca.

Per la determinazione della velocità di saponificazione ho seguito il metodo di ricerca già usato con felicissimi risultati oltre che dall'Anchutz e Miolati nei loro studi sulla stabilità degli osazoloni [7] e

(7) Zeit-Phisikalch Chemie, II, 748 (1893).

delle anidridi interne degli acidi ossimmidici ([8]) da molti altri studiosi fra cui L. Henri (velocità di decomposizione del valerolattone e butirolattone con base diversa) ([9]) e da Gilbody e Sprankling ([10]) come i succitati. Essendo le nitro e le alogenofenilsuccinimmidi poco solubili in acqua, ho eseguita la saponificazione in soluzione alcoolica con alcolato sodico, per non alterare il titolo ed evitare la contrazione di volume che si ha sensibilissima usando idrato sodico in soluzione acquosa. Non posso perciò comparare direttamente i miei dati numerici con quelli ottenuti dal Miolati, che saponificava in soluzione acquosa, ma con un calcolo semplice e piano si potrebbe ricalcolare le costanti saponificazioni dei miei composti per il solvente acqua, dato che è stato dimostrato che fra le costanti di saponificazione dei vari solventi esiste un rapporto fisso e costante determinabile.

Si tratta, in ultima analisi, di determinare la velocità di reazione, cioè di scomposizione, con idrato sodico seguendo l'equazione generale che essendo di secondo ordine è retta dalla nota equazione differenziale:

$$\frac{dx}{dt} = c\ (A-X)\ (B-X)\ ;$$

Usundo quantità equimolecolari dei corpi reagenti essa diviene:

$$\frac{dx}{dt} = c\ (A-X)^2$$

Quest'ultima integrata, tenendo conto che per $t = O$ anche $X = O$, dà l'espressione seguente:

$$Ac = \frac{I}{t} \cdot \frac{x}{A-X}$$

In cui A esprime in cc. di acido adoperato il numero degli equivalenti dei corpi reagenti al principio della reazione, x (pure espresso delle stesse unità) il numero dei medesimi, che dopo il tempo t (in minuti) hanno reagito fra di loro.

Le determinazioni vennero fatte a 25°, in soluzione alcoolica $\frac{1}{200}$ N.

([8]) Questa Gazzetta, 23, 8-79. Berichte, 26 (1689). ([9]) Zeit-Phisikalch Chemie, 10, 96. ([10]) Loc. cit.

A 190 cc. di una soluzione alcoolica $\frac{1}{190}$ N dell'alogeno fenilsuccinimmide (mantenuti in stufa per mezz'ora almeno a 25°) aggiungevo 10 cc. di idrato sodico $\frac{1}{10}$ N (alcoolico e pure mantenuto a 25°).

Dall'istante in cui facevo la miscela incominciavo a contare il tempo e a intervalli più brevi possibili ma determinati ne levavo con una pipetta tarata 20 cc. di liquido, e lasciandoli cadere in acqua bidistillata, neutra e fredda, interrompevo la reazione (si ammette infatti che alla temperatura ordinaria dell'acqua le reazione avvenga lentissimamente). Con acido cloridrico pressochè centinormale titolavo l'alcali ancora libero, usando come indicatore la tintura di tornasole, perchè la fenolftaleina è troppo sensibile alla anidride carbonica eventualmente presente nell'alcali o nell'alcool, benchè preparati con tutte le dovute precauzioni.

Fenilsuccinimmide.

In una media di otto determinazioni fatte in sedici minuti con un intervallo consecutivo di due minuti ho avuto per Ac il valore di 0:0563.

Gilbody e Sprankling hanno dato come media Ac = 0,0557 risultata da tre determinazioni le cui medie erano singolarmente:

$$Ac = 0{,}0552 \text{ — } Ac = 0{,}0557 \text{ — } Ac = 0{,}0563.$$

Nitrofenilsuccinimmidi. — P. M. = 220.

ORTODERIVATO A = 9,54.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
6	2,43	7,11	2,926	0,4867
7	2,15	7.39	3.438	0,4911
8	1,92	7,62	3,968	0,4960
9	1,85	7,69	4,151	0.4719
10	1.59	7,95	5,000	0,5000
11	1,52	8,02	2,267	0,4797
12	1,46	8,08	5,534	0,4612
13	1,39	8,25	5,864	0,4511
14	1,33	8.21	6,173	0,4409
15	1,23	8,31	6,756	0,4504

Media 0,4609.

Segue **Nitrofenilsuccinimmidi.** — P. M. = 220.

METADERIVATO.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
4	3,96	5,58	1,409	0.3522
6	3,02	6,52	2.159	0,3598
8	3,54	7,00	2,857	0,3571
10	2,16	7,38	3,417	0,3417
11	2,08	7,46	3,586	0 3260
12	1.94	7,60	9,917	0,3264
13	1,90	7,64	4,061	0.3090
14	1,70	7.84	4,613	0,3205
16	1,60	7,94	4,963	0,3102
18	1,46	8,08	5,534	0,3074

Media 0,3319.

PARADERIVATO.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
5	3,17	6,37	2,009	0.5034
7	2.72	6,82	2,500	0,5024
9	2.12	7,42	3,507	0,5010
11	1,75	7,79	4,520	0,5023
13	1,46	8.08	5,504	0,5094
15	1,14	8,40	7,363	0,4909
17	1,03	8,51	8,330	0.4900
19	0,88	8,66	8,860	0,4930

Media 0,1941.

Clorofenilsuccinimmide. — P. M. = 220,46.

ORTODERIVATO.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
4	3,17	6,37	2,009	0,5034
5	2,72	6,82	2,500	0,5024
7	2,12	7.42	3,507	0.5010
9	1,75	7,79	4,520	0,5023
11	1,46	8,08	5,504	0,5004
15	1,14	8,40	7,363	0,4909
17	1,03	8,51	8,330	0,4900
20	0,88	8,66	8,860	0,4930

Media 0,4966.

METADERIVATO.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
4	3.82	5,72	1,497	0,374
5	3,50	6,14	1,805	0,361
7	2,90	6,64	2,289	0,327
9	2,35	7,19	3,059	0,339
11	1,90	7.64	4 021	0,365
13	1,72	7,82	4,564	0,351
15	1,66	7,88	4,746	0,316
17	1 40	8 14	5,014	0,342
19	1.30	8,24	6,338	0,333
20	1,29	8,25	6,395	0,318

Media 0.3426.

Segue **Clorofenilsuccinimmide.** — P. M. = 220,46.

PARADERIVATO.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
4	3,24	6.30	1,940	0,4852
5	2,99	6,55	2,191	0,4382
6	2,58	6,96	2,698	0,4397
7	2,35	7.19	3,059	0,4370
9	1,99	7,55	3,793	0,4214
10	1,72	7.82	4,548	0,4548
11	1,62	7,92	4,889	0 4444
13	1,43	8,11	5,671	0,4361
15	1,30	8,20	6,308	0,4225
18	1,21	8,33	7,272	0,4040

Media 0,4381.

Bromofenilsuccinimmidi. — P. M. 254.

ORTODERIVATO.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
4	2,85	6,69	2,347	0,5867
6	2,25	7,30	3,259	0,5430
7	2,00	7,54	3,770	0,5385
9	1,72	7,82	4,537	0,5041
11	1,44	8.10	5,630	0,5118
12	1,32	8,22	6.227	0,5189
13	1,21	8,33	6,884	0.5295
14	1,15	8,39	7,297	0,5212
15	1.20	8,30	6,950	0,4633
16	1,00	8,54	8,540	0,5337

Media 0,5250.

METADERIVATO.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
4	3,21	6,33	1,972	0.3930
6	2,78	6,76	2,437	0,4875
7	2,19	7,35	3.353	0,4790
9	1,79	7,75	4,329	0,4810
11	1,52	8,02	5,2855	0,4805
15	1,18	8.36	7,1625	0,4775
17	1,05	8.49	8,1056	0,4768
19	0,96	8 58	8,9927	0 4733
21	0,88	8,66	9.8679	0,4699
23	0,80	8,74	11,049	0,4803

Media 0,5799.

PARADERIVATO.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
3	3,86	5,68	1,471	0,4903
5	3,00	6,54	2,180	0.4360
7	2,56	6 98	2,624	0,3896
9	2,04	7,50	3,679	0,4088
11	1,68	7,88	4,678	0,4253
13	1,45	8,09	5,579	0,4291
15	1.20	8,34	7.191	0,4793
17	1.07	8,47	7,916	0,4656
19	0,96	8,58	8,837	0,4700

Media 0,4426.

Iodofenilsuccinimmidi. — P. M. 301.

ORTODERIVATO.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
4	1,01	8,53	8,455	2,223
6	0,68	8.86	13,030	2,171
7	0,50	9,04	18,080	2 583
9	0.40	9,14	22,880	2,561
10	0,32	9,22	28,810	2,881

Media 2,4838.

METADERIVATO.

t	A = X	X	$\frac{x}{A-X}$	Ac
7	3,13	6,41	2,048	0,2946
9	2,94	6,60	2.246	0,2495
11	2,62	6.92	2,641	0,2400
13	2,40	7,14	2,976	0,2288
15	2,66	7,28	3,221	0.9147
17	2,10	7,44	3,543	0,2084

Media 0,2393.

Paraderivato.

Il paraderivato presenta nella saponificazione delle anomalie che mi obbligano per ora a sospendere la pubblicazione dei dati.

Spero pertanto di poterla pubblicare quanto prima con le spiegazioni di dette anomalie.

Dai risultati numerici ottenuti balza evidente la conclusione che l'introduzione degli alogeni o del gruppo NO_2 nella molecola della fenilsuccinimmide, ne diminuisce considerevolmente la stabilità, e che questa azione è molto più intensa per la serie orto. Nonostante che la velocità di saponificazione specie per gli orto e i paracomposti, sia in ordine crescente col crescere del peso dell'alogeno sostituente, non si può affermare che esista un vero e preciso rapporto. Così il gruppo NO_2, ben più pesante del cloro, esplica un'azione meno intensa di quest'ultimo; mentre nella saponificazione degli eteri benzoici sostituiti (vedi Kellas), provoca un percento di saponificazione superiore ai composti sostituiti dal bromo e dall'iodo stesso. Data la moltitudine delle cause che concorrono a rendere più o meno stabile l'edificio molecolare, è naturale che prevalga or l'uno or l'altro di questi fattori, e che non si possa generalizzare per un singolo l'effetto risultante.

Sassari. — Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico.

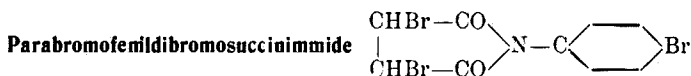
SANNA Andrea e MACCIOTTA Enrico. — **Preparazioni delle monoalogenofenilimmidi degli acidi dicloromaleico, tetraclorosuccinico, dibromosuccinico e loro stabilità molecolare.**

Nelle conclusioni che Gilbody e Sprankling (¹) traggono nel loro lavoro sulla saponificazione della pirantina e derivati alcoolici si nota che la stabilità di questi composti ciclici e di quelli della fenilsuccinimmide metilata diminuisce se viene introdotta nell'anello succinimmidico o pirantinico un gruppo metilico ma se il numero aumenta la stabilità finisce col diventare anche più alta di quella della sostanza primitiva; però a numeri corrispondenti di metili è sempre più stabile il composto sostituito nel fenile. Data questa premessa non ci sembra privo di interesse il comportamento della alogenofenilsuccinimmide sostituita nella parte grassa con elementi elettronegativi e precisamente con bromo e con cloro. A rigor di termini stante la diminuzione che il gruppo metilico porta nella sua introduzione nell'anello succinimmidico gli elementi elettronegativi, essendo il loro carattere antagonista del metile, dovrebbero portare ad una maggiore stabilità della molecola stessa. I composti da noi studiati sono stati ottenuti dall'azione delle aniline monosostituite sugli acidi di-cloromaleico e tetraclorosuccinico e di bromosuccinico.

* * *

Per la preparazione dei cloroderivati essendoci stati impossibili i metodi di sintesi diretta tra aniline e corrispondenti acidi abbiamo ricorso alla clorurazione, per azione del pentacloruro di fosforo delle monoalogenofenilsuccinimmidi isomere, già da uno di noi preparate e studiate nella precedente memoria (²) ed il composto risultante dalla prima reazione lo abbiamo nuovamente fatto reagire con pentacloruro di fosforo ottenendo così nuovi composti. Per i bromo composti invece, poichè la sintesi diretta dava costantenemente risultati negativi o poco soddisfacenti per scarsità di prodotti siamo ricorsi alla preparazione degli acidi bromofenildibromosuccinammidi e da essi mediante l'azione dell'anidride acetica abbiamo ottenuto le corrispondenti immidi.

(¹) *Gilbody* e *Sprankling*, Journal chem. Soc., 81, 787-806 (1902). (²) *Sanna*, questa Gazzetta.

Parabromofenildibromosuccinimmide $\begin{matrix} CHBr-CO \\ | \\ CHBr-CO \end{matrix} \!>\! N-C \langle \bigcirc \rangle Br$

In un pallone munito di refrigerante a ricadere abbiamo trattato gr. 5 di acido parabromofenildibromosuccinammidico punto di fusione 130° con anidride acetica in leggero eccesso per circa 20 minuti. Abbiamo così ottenuto un composto che, sciolto in benzolo, ha cristallizzato in laminette incolore, a reazione neutra, fondenti a 155° solubili in benzolo, toluolo, acido acetico; insolubili in acqua, poco solubili in alcool anche a caldo.

All'analisi gr. 0,5 di sostanza hanno dato gr. 0,015 di azoto.

trov. %: 3

per $C_{10}H_6O_2NBr_3$ calc. : 3,4.

Metabromofenildibromosuccinimmide $\begin{matrix} CHBr-CO \\ | \\ CHBr-CO \end{matrix} \!>\! N-C \langle \bigcirc \rangle$ (Br in meta)

Con procedimento identico al precedente abbiamo tatto reagire l'acido metabromofenildibromosuccinammidico punto di fusione 125° con anidride acetica si è formata una massa oleosa solubilissima in alcool da cui per diluizione con acqua si depongono dei sottili minuti aghetti a reazione neutra, fondenti a 74-75° poco solubili in acqua, solubili in acido acetico, toluolo e benzolo. All'analisi gr. 0,42 di sostanza hanno dato gr. 0,0136 di azoto.

trov. %: 3,25

per $C_{10}H_6O_2NBr_3$ calc. : 3,4.

Ortoclorofenildicloromaleinimmide $\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CO \end{matrix} \!>\! N-C \langle \bigcirc \rangle$ (Cl in orto)

Nell'apparecchio già menzionato abbiamo posto a reagire gr. 4,23 di ortoclorofenilsuccinimmide con gr. 16,64 di pentacloruro di fosforo. Abbiamo riscaldato il bagno ad olio a 140° e quasi istantaneamente la massa ha reagito purificandosi e schiumeggiando con energico sviluppo di acido cloridrico gassoso. A reazione ultimata, cioè quando la massa più non schiumeggiava, si è deposta per raffreddamento una sostanza cristallina, che all'analisi ci risultò essere il cloruro di ortoclorofenildi-

cloromaleinimmide. Questo trattato con acqua dopo violento sviluppo di altro acido cloridrico, ha dato origine ad una massa amorfa, gialla, la quale, sciolta in acido acetico diluito, si è depositata oleosa, cristallizzando poi lentamente in masse gialle, che da una soluzione benzolica hanno per lenta evaporazione deposto dei cristalli romboedrici incolori a reazione neutra. fondenti a 120°, solubili in acido acetico, benzolo, toluolo, poco solubili in alcool anche all'ebollizione, insolubili in acqua.

All'analisi gr. 100 di sostanza hanno dato 4,92 di azoto, 38,89 di cloro per un calcolato di 5,06 di azoto e 38,25 di cloro secondo la formula $C_{10}H_4O_2NCl_3$.

Ortoclorofeniltetraclorosuccinimmide $\begin{matrix} CCl_2-CO \\ | \\ CCl_2-CO \end{matrix} \!\!> N-C_6H_4Cl$

Il composto precedentemente descritto l'abbiamo ancora fatto reagire con identica quantità di pentacloruro di fosforo. Già a 100° la massa si è fluidificata senza schiumeggiare e con pochissimo sviluppo di acido cloridrico. Per ulteriore reazione coll'acqua si è formata una massa che sciolta in benzolo ha cristallizzato in croste leggermente gialle, a reazione neutra, fondenti a 132-133° quasi insolubili in alcool. insolubili in acqua, solubili in acido acetico.

All'analisi gr. 100 di sostanza hanno dato 3,62 di azoto e 50,622 di cloro per un calcolato di 4,02 di azoto e 50,854 di cloro, secondo la formula $C_{10}H_4O_2NCl_5$.

Metaclorofenildicloromaleinimmide $\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CO \end{matrix} \!\!> N-C_6H_4Cl$

Con identico procedimento abbiamo fatto reagire gr. 4 di metaclorofenilsuccinimmide con pentacloruro di fosforo. A 180° la massa si è fluidificata reagendo energicamente e depositando il cloruro di metaclorofenildicloromaleinimmide in croste gialle. Da questo per reazione con acqua si è formata una massa solida, che, sciolta in benzolo ha cristallizzato in laminette trasparenti incolore a reazione neutra fondenti a 172-173° solubili in acido acetico e in toluolo, insolubili in acqua, poco solubili in alcool anche all'ebollizione.

All'analisi gr. 100 di sostanza hanno dato gr. 4,96 di azoto e 35,90 di cloro per un calcolato di 5,06 di azoto e 38,255 di cloro secondo la solita formula.

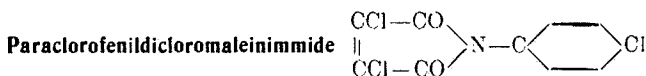
Metaclorofeniltetraclorosuccinimmide

$$\begin{array}{l} CCl_2-CO \\ | \\ CCl_2-CO \end{array}\!\!>N-C_6H_4Cl$$

La metaclorofenildicloromaleinimmide ha reagito con pentacloruro di fosforo lentamente a 150° depositando il cloruro, che, reagendo con acqua hadato origine ad una massa spugnosa gialla, che, sciolta in benzolo a caldo ha cristallizzato in laminette romboedriche, a reazione neutra, fondenti a 185°, solubili in acido acetico, poco solubili in toluolo e benzolo, insolubili nell'alcool e nell'acqua.

All'analisi gr. 100 di sostanza hanno dato 3,85 di azoto 49,235 di cloro per un calcolato di 4,02 di azoto e 50,854 di cloro.

Paraclorofenildicloromaleinimmide

$$\begin{array}{l} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CO \end{array}\!\!>N-C_6H_4Cl$$

La paraclorofenilsuccinimmide reagendo a 140° col pentacloruro di tosforo ha dato luogo ad un liquido nerastro oleoso da cui, per raffreddamento, si è separato il cloruro di paraclorofenildicloromaleinimmide. Questo, reagendo con acqua ha dato origine ad una massa spugnosa, rossa, che dal benzolo ha cristallizzato in lunghi sottili aghi sericei, a reazione neutra, fondenti a 212°, solubili in acido acetico e in toluolo, insolubili in alcool anche all'ebollizione.

All'analisi gr. 100 di sostanza hanno dato gr. 5,12 di azoto e 36,945 di cloro per un calcolato di 5,06 di azoto e 38.255 di cloro.

Paraclorofeniltetraclorosuccinimmide

$$\begin{array}{l} CCl_2-CO \\ | \\ CCl_2-CO \end{array}\!\!>N-C_6H_4Cl$$

Sempre con identico procedimento abbiam fatto reagire la paraclorofenildicloromaleinimmide con pentacloruro di fosforo. A differenza delle altre volte però è stato necessario un rapido innalzamento della temperatura del bagno a 200° affinchè la massa potesse reagire. Abbiamo ottenuto così un liquido oleoso che per raffreddamento ha deposto in croste gialle il cloruro. Questo con acqua ha dato una massa cristallina solubile in benzolo da cui ha cristallizzato in laminette leggermente gialle, sericee, a reazione neutra fondenti a 205° solubili in acido acetico e benzolo, insolubili in acqua e alcool.

All'analisi gr. 100° di sostanza hanno dato 3,99 di azoto, 49,972 di cloro per un calcolato di 4,02 di azoto e 50,854.

* * *

I corpi così preparati sono tutti quasi o totalmente insolubili in alcool anche a caldo sfuggendo così alla ricerca della loro stabilità mediante la saponificazione. Sappiamo infatti che questo metodo di ricerca è solo possibile in solventi aromatici dissociati e dissocianti quali l'alcool metilico, l'alcool etilico e in genere gli alcooli superiori come il Gennari nella sua memoria sulla velocità di saponificazione in solventi organici ci dimostra [3], mentre invece è quasi impossibile e forse non ancora tentata la saponificazione in toluolo e in benzolo. Anche volendo fare pertanto una soluzione metilica o etilica dei composti da noi ottenuti da saponificarsi con metilato o etilato sodico i risultati che se ne otterrebbero sarebbero tali da lasciare pressochè insoluta la ricerca della stabilità di questi composti. Infatti il potere dissociante dell'alcool etilico rispetto a quello dell'alcool metilico come il Carrara ebbe a dimostrare nei suoi studi sulla dissociazione elettrolitica [4] è di molto inferiore ed i dati di saponificazione che si otterrebbero sarebbero tra loro fortemente discordanti e tali da non lasciare adito a nessuna conclusione. Del resto i composti da noi ottenuti non sono tutti solubili in identico solvente ma la loro solubilità varia col variare dei solventi, cosicchè crediamo opportuno tralasciare questa ricerca basandoci soltanto sull'interpretazione dei dati raccolti durante la preparazione dei detti composti. La solubilità così poca accentuata, già sta a dimostrare, come del resto la teoria prevedeva, che l'introduzione di elementi elettronegativi al posto degli atomi di idrogeno dell'anello succinimmidico rende molto stabile la molecola. Importante poi ci sembra l'osservare che col variare della posizione dell'alogeno nel nucleo fenilico la stabilità molecolare varia e precisamente coll'allontanarsi dell'alogeno dall'azoto essa aumenta seguendo cioè l'inverno di ciò che avviene nei composti non sostituiti nell'anello succinimmido. Anche il punto di fusione crescente coll'allontanarsi dell'alogeno dall'azoto confermerebbe questa ipotesi, e pertanto sarà nostra cura cercare quei metodi atti a poter confermare inequivocabilmente per via sperimentale queste premesse.

Sassari. — Istituto di Chimica generale della R. Università.

(3) *Gennani*, questa Gazzetta, **26**, 231. (4) *C. Carrara*, questa Gazzetta, **24**, 504.

SANNA Andrea, REPETTO Giovanna. – **Preparazione delle alogeno difenilsuccinammidi.**

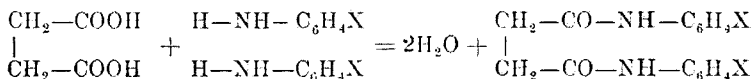
In altre memorie da uno di noi pubblicate in questa Gazzetta, è stata studiata l'influenza di elementi elettronegativi sul comportamento delle fenilsuccinimmidi, avendo cura di notare la diversa azione a seconda che l'elemento negativo trovasi legato a carbonio del gruppo fenilico [1], oppure a carbonio dell'anello succinimmidico [2] e a seconda dell'elemento stesso

Ora non abbiamo creduto privo d'interesse preparare i derivati alogenosostituiti della fenilsuccinammide onde vedere se anche in questi composti si manifestavano gli stessi fenomeni dei composti su nomirati.

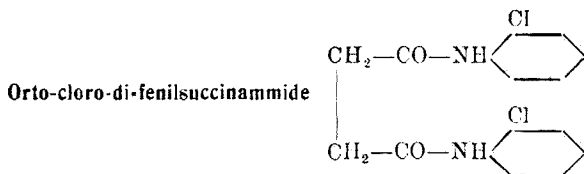
Laurent e Gerhardt [3] prima e Meuschutkin [4] poi prepararono e studiarono la difenilsuccinammide descrivendola come una sostanza molto stabile, che solo viene scomposta dall'acido cloridrico concentrato a 100° ed in un tubo chiuso, mentre rimane inalterato in soluzione di acido solforico e nitrico.

Il metodo dal Menschutkin indicato è stato da noi adoperato per la preparazione dei nostri composti.

Tutti i composti vennero preparati facendo reagire acido succinico ed alogeno anilina nel rapporto di 1:2, come ricavasi dalla seguente equazione:

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + \begin{matrix} H-NH-C_6H_4X \\ \\ H-NH-C_6H_4X \end{matrix} = 2H_2O + \begin{matrix} CH_2-CO-NH-C_6H_4X \\ | \\ CH_2-CO-NH-C_6H_4X \end{matrix}$$

in palloncino caudato, posto in un bagno ad olio, la di cui temperatura era controllata e regolata con un termometro.

Orto-cloro-di-fenilsuccinammide

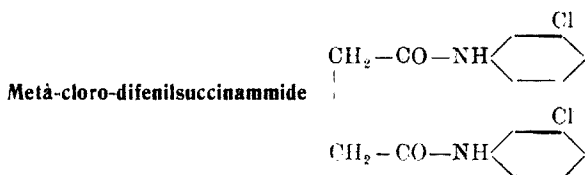
$$\begin{matrix} CH_2-CO-NH-C_6H_4Cl \\ | \\ CH_2-CO-NH-C_6H_4Cl \end{matrix}$$

Nel palloncino su menzionato abbiamo fatto reagire gr. 1,18 di acido succinuro con gr. 2,55 di orto cloro anilina. Alla temperatura di

[1] *Sanna*, questa gazzetta. [2] *Sanna-Maciotta*, questa gazzetta. [3] Ann. chem., t. LXVIII pag. 27; Ann. chem. phys., (3), 24, 179. [4] Ann. chem., t. CLXII pag. 187.

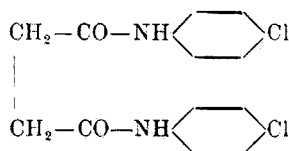
180° la massa si è liquefatta ed ha reagito con abbondante eliminazione d'acqua. Dopo circa 3 quarti d'ora, cioè quando lo sviluppo dell'acqua era cessato, abbiamo sospeso il riscaldamento, e la massa solida ottenuta l'abbiamo trattata con acqua alla ebollizione onde allontanare la orto-cloro-fenilsuccinammide che si forma in questa reazione. Il residuo, insolubile in acqua è di colore grigio intenso, l'abbiamo lavato su filtro con soluzione diluita e tiepida di potassa alcoolica, finchè il filtrato non risultò limpido e incolore. Rimase così una massa bianca, che sciolta in alcool, cristallizzò da questo in aghi bianchi, fondenti a 202° con decomposizione, insolubile in acqua, benzolo, toluolo, etere, solubili in acido solforico e nitrico senza decomporsi.

trov. %: Cl 20,72; N 8,34.
$C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$ calc. : 21 ; 8,35.

Metà-cloro-difenilsuccinammide

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-NH-C_6H_4Cl \\ | \\ CH_2-CO-NH-C_6H_4Cl \end{array}$$

In un palloncino con tubicino laterale per la fuoruscita del vapore acqueo che si forma durante la reazione, abbiamo posto gr. 5,9 di acido succinico con gr. 12,75 di meta-cloro-anilina. Essendo quest'anilina liquida ed avendo constatato da una piccola prova preliminare che ad alta temperatura avviene la carbonizzazione della sostanza, abbiamo mantenuto il bagno di olio di paraffina per meno di mezz'ora alla temperatura di 168°, temperatura alla quale ha inizio la reazione. Il liquido risultante per raffreddamento dà una massa intensamente colorata in rosso. La temperatura abbastanza elevata alla quale si deve operare fa si che una parte dell'anilina viene trasportata dal vapore acqueo che si forma per la reazione ed in conseguenza di ciò si ha la formazione dell'orto-cloro-fenilsuccinimmide e forse dell'acido meta-cloro-fenilsuccinammidico. Abbiamo allontanato questi due composti trattando la massa con acqua bollente e successivamente con soluziore di potassa alcoolica. Ottenemmo in tal modo una sostanza abbastanza pura che cristallizza dall'alcool in sottilissimi aghi bianchi fondenti a 232°, senza decomporsi, insolubili in acqua, benzolo, toluolo, etere. Solubili negli acidi solforico e nitrico.

trov. %: Cl 20,45; N 7,92.
per $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$ calc. : 21 ; 8,35.

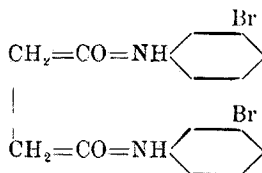
Para-cloro-difenilsuccinamide

Dovendo adoperare in questa preparazione due sostanze solide, abbiamo polverizzato gr. 3,54 di para-cloro-anilina, che abbiamo mescolato con gr. 1,15 di acido succinico. Il tutto messo nel solito apparecchio è stato portato, con un bagno di acido solforico alla temperatura di di 200°. La reazione si inizia solamente a 185°, ma avviene completamente solo quando raggiunge i 200°.

Lasciando raffreddare la massa così ottenuta, si formò una massa durissima, nella quale si scorgevano dei lunghi aghi bianchi. Per purificare il corpo così ottenuto lo si è fatto bollire con acqua e quindi trattato conpotassa alcolica.

La para-cloro-difenilsuccinammide cristallizza in aghi splendenti, punto di fusione 246°, è pochissimo solubile in alcool bollente, in piccolissima quantità in acetone dal quale cristallizza in pagliuzze incolore, è molto stabile. Se si riscalda al di sopra del suo punto di fusione distilla inalterata.

trov. %: Cl 20,65 ; N 7,08.
per $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$ calc. : 21 ; 7,35.

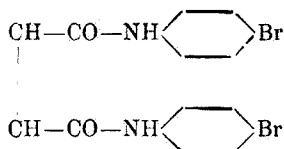
Meta-bromo-difenilsuccinammide

$CH_2{=}CO{=}NH\langle C_6H_4 \rangle Br$
$CH_2{=}CO{=}NH\langle C_6H_4 \rangle Br$

Gr. 4,72 di acido succinico sciolti in gr. 13,76 di meta-bromc-anilina, portati alla temperatura di 180° hanno reagito dopo pochi minuti, dando come prodotto di reazione una massa intensamente colorata in grigio, che dopo purificazione ha dato cristalli leggermente colorati in grigio che fondono a 222°(questo punto di fusione è inferiore a quello del corrispondente composto clorurato (232°) mentre è aumentata la solubilità in alcool) insolubili in acqua, benzolo, toluolo, etere.

La meta-bromo-difenilsuccinammide pure essendo un composto bromurato è stabilissima, riscaldata in tubo chiuso al 100 con acido cloridrico si scompone.

trov. %: Br 37,33 ; N 6,37.
per $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$. calc. : 37,53 ; 6,59.

Para-bromo difenilsuccinammide

$$\begin{array}{l} CH-CO-NH\langle\quad\rangle Br \\ | \\ CH-CO-NH\langle\quad\rangle Br \end{array}$$

Abbiamo preparato questo composto seguendo lo stesso procedimento tenuto per la preparazione degli altri composti, badando di non superare i 185°, oltre i quali la massa fusa entra in ebollizione, producendone la quasi totale carbonizzazione. Inoltre basta tenere tale miscela alla sudetta temperatura per 8-10 minuti perchè la reazione abbia luogo in maniera completa, operando nelle su accennate condizioni, abbiamo ottenuto cristalli aghiformi, fragilissimi, fondenti a 271° insolubili in acqua, benzolo, toluolo, solubili negli acidi minerali.

trov. %: Br 36,84 ; N 6,13.
per $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$ calc. : 37,53 ; 6,59.

* * *

Dalle proprietà dei corpi su descritti, si può concludere che l'azione degli ologini sulla difenilsuccinammide agisce come esaltatrice della stabilità molecolare fatta eccezione per gli orto cloro ed il meta cloro derivati i quali presentano una diminuzione di solubilità, tanto da avere un punto di fusione più basso di quello della difenilsuccinammide ed essere inoltre alquanto più solubile in alcool. Per gli altri omologhi invece la stabilità cresce fortemente, ed anche qui si possono notare gli stessi fenomeni riscontrati nei composti alogenati della fenilsuccinimmide e cioè che la stabilità aumenta coll'allontanarsi dell'alogeno dall'azoto, ed è più pronunciata per i bromo derivati che non per i cloro.

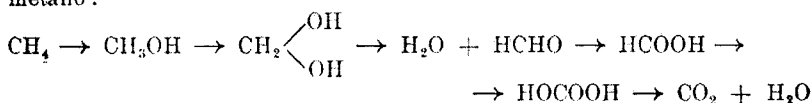
Sassari. — Istituto di Chimica generale della R. Università.

SANDONNINI C. — Azione dell'acetilene sugli ossidi di carbonio.

La riduzione dell'ossido di carbonio e dell'anidride carbonica colla quantità necessaria di idrogeno a pressione ordinaria, a temperatura tra 250° e 300° ed in presenza di nichel e di cobalto finemente diviso, secondo Sabatier e Senderens ([1]), conduce alla formazione di puro metano. Recentemente F. Fischer e collaboratori hanno trovato che nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione usando gas d'acqua, miscela relativamente povera di idrogeno al confronto di quelle usate da Sabatier e Senderens, oltre che a metano si possono ottenere idrocarburi omologhi del metano liquidi e solidi a temperatura ordinaria e ciò specialmente quando si adopera come catalizzatore il cobalto con opportune aggiunte di ossido di zinco o di ossido di cromo.

Secondo Sabatier e Senderens ([3]) il meccanismo della riduzione consisterebbe nella formazione di un composto ossicarburato del metallo usato come catalizzatore, dalla riduzione del quale si otterrebbe il metano, e questo per il fatto che facendo passare idrogeno su nichel, sul quale era stato fatto depositare preventivamente carbone dalla decomposizione di ossido di carbonio, si ha formazione di metano sino a che si ha la formazione di acqua, e quando questa non ha più luogo non si ha formazione di metano, benchè sul nichel vi sia ancora carbone. Mayer ed Henseling ([4]) notarono che in queste condizioni oltre a metano si formano piccole quantità di omologhi superiori e da loro esperienze, condotte quantitativamente, sostengono una lenta sintesi diretta dagli elementi.

A spiegare la formazione di idrocarburi superiori constatata da Fischer e collaboratori in presenza di catalizzatori speciali, sempre più fruttuoso ammettere che la riduzione dell'anidride carbonica e anche dell'ossido di carbonio possa avvenire a stadi, e così per l'anidride carbonica si può immaginare uno schema di reazioni analogo ed inverso a quello proposto da W. A. Bone ([5]) per la ossidazione completa del metano:

$$CH_4 \rightarrow CH_3OH \rightarrow CH_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \rightarrow H_2O + HCHO \rightarrow HCOOH \rightarrow$$
$$\rightarrow HOCOOH \rightarrow CO_2 + H_2O$$

([1]) La catalyse, etc. Beranger, Paris. 1920. ([2]) Brennstoff Chemie., 7, 97 (1926). ([3]) Bull. Soc. Chim. (4), 1, 107 (1907). ([4]) Journ. gasbel., 194, 1909. ([5]) J. Chem. Soc., 1902-1906.

Data la natura chimica dei prodotti intermedi di riduzione, sono possibili reazioni secondarie tra di essi per dar luogo ad un grande numero di composti, reazioni che alla loro volta potranno venire favorite da catalizzatori specifici e da particolari condizioni di temperatura e di pressione. In questi ultimi anni infatti da miscele di ossido di carbonio ed idrogeno si sono potuti ottenere in grande numero composti organici ossigenati, tra i quali vennero particolarmente studiate le condizioni di formazione dell'alcool metilico.

Tra le sostanze che si possono considerare come prodotti di riduzione primaria e che sono capaci di reazioni secondarie interessanti per il nostro scopo si deve porre in prima linea l'aldeide formica. Lo stesso Fischer [6] per spiegare la formazione di composti contenenti nella loro molecola un numero elevato di atomi di carbonio nella riduzione dell'ossido di carbonio, pone in primo luogo la formazione e la condensazione dell'aldeide formica da sola o con altre sostanze che possono essere unitamente ad essa. In opportune condizioni anche l'addizione di ossido di carbonio ad alcool con formazione di acido superiore, e la formazione di alcool superiore da alcool e alcoolato possono essere le reazioni che conducono alla formazione di sostanze organiche complesse. Tuttavia nelle condizioni nelle quali Fischer ottenne idrocarburi superiori, la formazione dell'aldeide formica è quella alla quale attraverso prodotti come gli aldoli, che perdono facilmente acqua e si possono facilmente idrogenare, si può farne risalire più facilmente l'origine.

La possibilità di ottenere formaldeide da idrogeno ed ossido di carbonio a pressione ordinaria fu dimostrata da Jaeger e Winkelmann [7] qualche anno fa.

Recentemente H. Dreyfus [8] variando la composizione di miscele di ossido di carbonio ed idrogeno, le condizioni di temperatura e di pressione afferma di essere riuscito a preparare preferenzialmente diverse sostanze. Da una miscela di eguali volumi di ossido di carbonio ed idrogeno a temperature inferiosi a 450° e a pressioni tra 50 e 200 atmosfere, in presenza di vari catalizzatori, ma in assenza completa di Ni, Fe, Co, che favoriscono la formazione di metano, ottenne principalmente formaldeide; ma diminuendo la velocità di efflusso della miscela gassosa ottenne oltre che a formaldeide anche alcooli ed idrocarburi superiori. Variando di poco la composizione dei catalizzatori ottenne quasi esclusivamente alcool metilico. Usando una miscela assai ricca di ossido di carbonio ottenne cheteni. In condizioni analoghe, sempre

[6] Umwandl. d. Kohle in Ole (Borntrager, Berlino, 1924). [7] Ibidem. [8] C. B., 1927, I, 2686. Brevetti francesi N. 617426, 617428, 617430, 617431, 617433.

in assenza di Ni, Co, Fe, ed in presenza di sostanze a forte reazione basica lo stesso Dreyfus potè ottenere l'addizione di ossido di carbonio ad alcool metilico e formazione di acido acetico ed acetone a seconda delle condizioni sperimentali.

La constatazione di Dreyfus che nelle condizioni in cui si forma preferenzialmente aldeide formica per semplice prolungamento del contatto della miscela gassosa colla massa catalizzatrice si ha formazione di alcoli ed idrocarburi superiori, convalida la supposizione già espressa che questi si originino da essa. Anche in presenza di metalli come il Ni, Co, Fe, si può sempre ammettere la sua formazione, soltanto in presenza di questi metalli la sua velocità di trasformazione in altri prodotti sarebbe superiore alla sua velocità di formazione, cosicchè essa non apparirebbe nei prodotti finali di reazione.

Oltre alle reazioni secondarie tra quelli che si possono considerare come i prodotti primari di riduzione dell'ossido di carbonio più recentemente Fischer (9) ammette un altro modo di formazione degli idrocarburi superiori in queste condizioni. Data la grande instabilità dell'ossido di carbonio, in presenza dei catalizzatori usati, si avrebbe anzitutto la sua decomposizione in anidride carbonica, e carbonio, che coi metalli presenti darebbero carburi speciali molto ricchi di carbonio, diversi dai soliti carburi, dai quali per trattamento con idrogeno si formerebbero gruppi $CH_2 =$ dai quali poi per polimerizzazione ed idrogenazione successiva si potrebbero formare gli idrocarburi superiori constatati. Analogamente a suo tempo Sabatier (10) per spiegare la formazione di idrocarburi paraffinici, oltre che a idrocarburi naftenici ed aromatici, nell'idrogenazione dell'acetilene, ammise una iniziale scissione di quest'ultimo in gruppi $CH \equiv$.

Tuttavia da alcuni altri dati sperimentali si può costruire un altro schema di reazioni, che sino ad un certo punto può conciliare i diversi modi sino ad ora esposti di formazione di idrocarburi con parecchi atomi di carbonio.

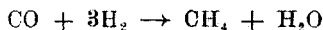
De Hemptinne (11) da una miscela di metano ed ossido di carbonio sotto l'influenza di scariche oscure ottenne una miscela di sostanze col carattere di aldeidi, e da una miscela di etano e di ossido di carbonio ottenne acetone.

Secondo Plauson e Vielle (12) per riscaldamento più o meno rapido di una miscela di metano ed anidride carbonica si può ottenere alcool metilico od aldeide formica.

(9) **Brennstoff Chemie., l. c.** (10) **La catalyse, l. c.** (11) **Z. f. Elektroch., 12, 282 (1906).** (12) **Chem. Abstr., 15,** 1726 (1921).

Lo stesso Dreyfus [13] in presenza di nichel, ferro, cobalto e carbonati di metalli che si dissocino facilmente al di sotto di 500°, sempre da una miscela di metano con ossido di carbonio od anidride carbonica a pressione da 12 a 50 atmosfere ottenne acetaldeide, acido acetico od acetone; in presenza quindi degli stessi catalizzatori coi quali a pressione ordinaria e a temperatura più bassa ed in quantità di idrogeno sufficiente della riduzione degli ossidi di carbonio si ottiene quasi solo metano.

Secondo questo schema, la prima reazione partendo dall'ossido di carbonio sarebbe la sua decomposizione in anidride carbonica e carbonio. Per azione dell'idrogeno in presenza di metalli del tipo del nichel si formerebbe essenzialmente metano, come tante esperienze hanno dimostrato, anche se l'idrogeno presente è insufficiente per la reazione:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

il metano formato coll'ossido di carbonio o coll'anidride carbonica potrebbe formare oltre ad acetaldeide, la cui formazione non sarebbe facilmente spiegabile dalla reazione dell'ossido di carbonio, anche aldeide formica ed alcool metilico. Colla presenza di questi composti aumenta la possibilità di reazioni di condensazione con formazione di composti a parecchi atomi di carbonio, reazioni che potranno essere favorite oltre che da catalizzatori speciali anche da una diversa durata di contatto della massa gassosa coi catalizzatori.

In ogni modo se pare assai probabile che la concatenazione di parecchi atomi di carbonio, come esista negli idrocarburi superiori, durante la riduzione dell'ossido di carbonio possa basarsi sulla formazione preventiva di composti ossigenati relativamente semplici e capaci di condensazione e di successiva facile riduzione, come lo dimostra anche facile trasformazione dei sintoli in sintine, con eliminazione di acqua, ottenuta dallo stesso Fischer [14], tuttavia nel caso dell'idrogenazione dell'acetilene in assenza di sostanze ossigenate la formazione di idrocarburi paraffinici non può attribuirsi che a idrogenazione e polimerizzazione di gruppi CH ≡ formati in precedenza.

Per portare qualche contributo all'importantissimo problema dell'origine degli idrocarburi superiori nella riduzione degli ossidi di carbonio, mi è parso utile studiare l'azione di questi sull'acetilene in presenza di catalizzatori per vedere se in condizioni favorevoli alle sue

[13] Brevetto francese-inglese N. 226248. [14] Umwand. d. K. in Obe.

trasformazioni in idrocarburi superiori saturi e non saturi si potessero formare composti ossigenati del tipo di quelli sino ad ora considerati.

Ad alta temperatura l'acetilene reagisce tanto coll'ossido di carbonio come coll'anidride carbonica per dare acqua e carbonio finemente diviso ([15]). A quanto mi consta soltanto Losanitsch ([16]) sottoponendo una miscela di acetilene ed ossido di carbonio all'azione di scariche oscure ottenne una massa bruna contenente carbonio, idrogeno ed ossigeno, assai instabile e che si decompone rapidamente per semplice riscaldamento.

Dato che nell'azione dell'acetilene sugli ossidi di carbonio si forma acqua, è da tenere presente che l'acqua formata può reagire sull'acetilene ancora indecomposto a bassa temperatura per formare specialmente aldeide acetica e a temperature più elevate oltre a questa altri prodotti ossigenati, come aldeide formica ed aldeidi superiori, cetoni, acidi grassi e piccole quantità di composti aromatici ossigenati ([17]).

Acetilene ed anidride carbonica.

La miscela dei due gas, purificati coi soliti mezzi, era preparata in grandi gasometri ad acqua salata e saturata cogli stessi gas. Di essa veniva determinata la composizione esatta e, prima di immetterla nei tubi di catalisi, veniva essiccata su cloruro di calcio. La velocità di efflusso veniva misurata con un apparecchio di Riesenfeld tarato per ogni miscela il più esattamente possibile, posto prima degli apparecchi di essiccamento a cloruro di calcio. In tutte queste esperienze venne mantenuta una velocità di efflusso di un litro e mezzo per ora.

I tubi di catalisi erano di vetro, contenevano la massa catalitica per una lunghezza di circa 40 cm., venivano riscaldati con un forno elettrico a resistenza, la cui temperatura era mantenuta costante con un forno elettrico a resistenza, la cui temperatura era mantenuta costante con un regolatore elettrico di Heraeus entro 10-12 gradi. All'uscita di questi tubi veniva adattato un buon refrigerante che dava in un collettore raffreddato con ghiaccio e dal quale si potevano prelevare i gas residui per l'analisi.

([15]) C. B., 1900, II, 827. Brevetti Frank-Caro. ([16]) Ber., **30**, 135; **40**, 4659.
([17]) vedi specialmente: *Stuer* e *Grob*. Brevetto inglese N. 109893 (Chem. Abstr., **12**, 370; *R. Meyer*, Ber., 46, 3183; **50**, 422; **51**, 1571, ecc.

Nei tubi di vetro usati senza alcuna massa catalizzatrice sino a 400° non si nota alcuna azione tra i due gas; perciò nelle esperienze questa temperatura non venne mai sorpassata.

Come catalizzatori si usarono il nichel, il cobalto, il ferro ed il rame, il comportamento dei quali sui singoli gas era già stato studiato, ed anche miscele tra questi metalli o di detti metalli con allumina pura.

Per avere un' idea sull'andamento della reazione si misurò anzitutto la quantità di acetilene e di anidride carbonica che prendevano parte alla reazione usando i vari catalizzatori ed operando temperature diverse. A questo scopo dopo che la miscela gassosa era passata attraverso l'apparecchio, mantenuto alla temperatura desiderata, veniva fatta l'analisi dei gas all'uscita e dal volume e dalla composizione del gas raccolto e del gas mandato attraverso il tubo di catalisi si poteva calcolare la quantità dei due gas che erano entrati in reazione. La quantità e le percentuali dei gas sono sempre calcolate non tenendo conto delle piccole quantità di azoto, che dati i dispositivi usati per preparare e raccogliere le miscele gassose, erano sempre presenti.

Nelle analisi, l'acetilene e l'etilene vennero sempre dosati insieme per assorbimento con acqua di bromo concentrata: la presenza dell'acetilene venne constatata solo qualitativamente.

Se si fa passare una miscela di anidride carbonica ed acetilene col 62 % di acetilene su rame, ottenuto per riduzione dell'ossido con idrogeno a 200°, già a 150° si osserva un'abbondante formazione di cuprene mentre tutta l'anidride carbonica passa inalterata; così che sino oltre 200° i prodotti gassosi all'uscita sono costituiti quasi esclusivamente da essa e da piccole quantità di acetilene inalterate, che però a 300° scompare del tutto. Solo verso i 380-400° si nota formazione di acqua e nei gas piccole percentuali di ossido di carbonio e di idrocarburi saturi. Soltanto dopo molto tempo che la miscela gassosa passa sul rame alla temperatura di 380-390° nel refrigerante si raccolgono gocce di sostanze oleose, che non vennero analizzate, poichè, data la minima quantità di anidride carbonica entrata in reazione, si debbono considerare come prodotti di decomposizione del cuprene preformato, o dell'acetilene stesso, e già studiati da Sabatier e da altri.

La stessa miscela venne fatta passare su di una massa catalizzatrice ottenuta dalla riduzione con idrogeno a 280° di una miscela di 80 parti di ossido di rame e 20 di carbonato di nichel. Anche in questo caso la trasformazione dell'acetilene comincia a 150°, ma soltanto a 320° si nota una scomparsa del 12-14 % dell'anidride carbonica passata attraverso l'apparecchio. A questa temperatura la decomposizione dell'a-

cetilene è completa e nei gas all'uscita non si ha traccia di ossido di carbonio.

Di ottenere gli stessi risultati usando una massa catalizzatrice ottenuta dalla riduzione a 400° di una miscela fatta con 80 parti di ossido di rame e 20 di carbonato di cobalto.

Usando una massa catalizzatrice ottenuta per riduzione a 450° di una miscela di 80 parti di rame e 20 di ossido di ferro dall' idrato precipitato, soltanto a 380-400° si nota una scomparsa del 18-20 % di anidride carbonica, ma i gas all'uscita contengono il 13-15 % di ossido di carbonio mentre che la decomposizione dell'acetilene è completa.

Una scomparsa più forte di anidride carbonica si ottenne usando come masse catalizzatrici il nichel ed il cobalto puri, ottenuti dalla riduzione dei carbonati con idrogeno rispettivamente a 280° e 420°. Per evitare una troppo rapida decomposizione dell'acetilene su questi catalizzatori, come Sabatier consiglia, prima di immettere nel tubo di catalisi la miscela in esame, venne spostato l' idrogeno con azoto privo di ossigeno.

Usando una miscela dei due gas col 63 % di acetilene, su nichel già a 175° nelle parti fredde del tubo di catalisisi nota la formazione di goccioline di acqua e la scomparsa dell'anidride carbonica raggiunge circa il 20 % di quella immessa nell'apparecchio. A 300° si raggiunge il 60 %. A questa temperatura, anche prolungando per parecchie ore il passaggio della miscela gassosa negli apparecchi di condensazione non si notano che tracce di sostanze oleose mentre si ha una notevolissima formazione di acqua e la distruzione dell'acetilene è pressochè completa.

A questa temperatura per un litro di gas iniziale e cioè per 630 cc. di acetilene o 370 cc. di anidride carbonica si ottennero (in cifre arrotondate):

CO_2	cc.	140
Idroc. n. sat.	»	10
Idrogeno	»	15
Idroc. saturi	»	65

Usando il cobalto in luogo del nichel si ottengono risultati analoghi, tuttavia la quantità di anidride carbonica scomparsa alla stessa temperatura è superiore mentre la quantità di idrocarburi non saturi presenti è più forte ed è invece assai piccola quella degli idrocarburi saturi e dell'idrogeno. Da un litro della stessa miscela, col cobalto come catalizzatore, si ottennero:

CO_2	cc.	98
Idroc. n. satur.	»	42
Idrogeno	»	5
Idroc. saturi	»	15

Usando come catalizzatore il solo ferro ottenuto per riduzione con idrogeno a 450° dell'ossido dall' idrato precipitato benchè a 200° la decomposizione dell'acetilene sia quasi completa, solo a 300° si ebbe scomparsa sensibile di anidride carbonica, che a 380° raggiunge il 10-12 %, mentre i gas all'uscita contengono il 6-8 % di ossido di carbonio.

Usando masse catalitiche ottenute dalla riduzione di miscele di idrato di alluminio con carbonato di nichel o di cobalto o con ossido di ferro, non si ebbero migliori risultati di quelli ottenuti coi soli metalli.

Acetilene ed ossido di carbonio.

Una miscela dei due gas col 51 % di acetilene venne fatta passare sul rame ridotto. Mentre che l'acetilene viene quasi totalmente consumato nella formazione di cuprene già al disotto di 200°, non si nota, nemmeno a 380°, una diminuzione sensibile nella quantità di ossido di carbonio passata attraverso l'apparecchio.

Dato questo risultato e quelli ottenuti con miscele di anidride carbonica non si fecero esperienze con masse catalizzatrici ottenute da miscele di ossido di rame con altri ossidi o carbonati.

Col ferro solo a 380° si notò una scomparsa del 4-6 % dell'ossido di carbonio, e decomposizione completa dell'acetilene.

Anche per queste miscele di ossido di carbonio ed acetilene i migliori risultati si ebbero usando come catalizzatori il nichel ed il cobalto. Specialmente usando il cobalto, al disopra di 200°, la decomposizione dell'ossido di carbonio e dell'acetilene è così rapida che la conseguente formazione di materie carboniose avviene già all'ingresso dei gas nel tubo di catalisi, di modo che questo viene costruito rendendo perciò assai difficile di mantenere, alla fine dell'esperienza, velocità iniziale. La scomparsa dell'ossido di carbonio comincia già a 180° e a 300° è completa, nei prodotti gassosi di reazione compaiono quantità notevoli di anidride carbonica proveniente dalla decomposizione dell'ossido di carbonio sui metalli usati. Anche in questo caso la formazione di acqua è molto forte e si forma soltanto un velo delle solite sostanze oleose provenienti dalla decomposizione dell'acetilene, facilmente rico-

noscibili per il loro odore caratteristico. La quantità di ossido di carbonio consumato per la stessa miscela è superiore anche in questo caso usando il cobalto che usando il nichel.

A 300° col nichel scomparve il 75 % e col cobalto il 91 % dell'ossido di carbonio usato.

Queste percentuali vennero calcolate in base alla quantità di ossido di carbonio passata attraverso l'apparecchio e del doppio del volume di anidride carbonica raccolta.

Del fatto che quando la scomparsa dell'anidride carbonica e dell'ossido di carbonio ha un valore rilevante si ha anche un'abbondante formazione di acqua, si poteva già dedurre che la formazione di composti ossigenati organici deve essere molto limitata. Non potendo in queste condizioni fare una determinazione quantitativa dell'acqua formata, per avere concetto sufficentemente esatto sull'andamento della reazione si tentò il riconoscimento delle sostanze liquide ottenute e si procedette all'analisi quantitativa dei materiali carboniosi che si formano sulle masse catalitiche.

Per ottenere una discreta quantità di prodotti liquidi, una miscela di ossido di carbonio e di acetilene col 65 di acetilene venne fatta passare su nichel colla velocità sopraindicata e a 280-290°.

Dopo venti ore negli apparecchi di condensazione si raccolsero circa 7 cc. di liquido acquoso sul quale galleggiavano circa 3 cc. di liquidi oleosi.

Il liquido acquoso ha reazione nettamente acida, dà le reazioni dell'aldeide formica, acetica, ed acrilica. Sottoposto a distillazione frazionata al di sotto di 50° diede poche gocce di aldeide acetica. Non si è potuto precisare la natura della sostanza acida, nel residuo acquoso che distillò completamente a 100°.

Sottoposto alla distillazione frazionata il liquido oleoso sotto i 100° non diede che poche gocce di aldeide acetica quasi pura; qualsiasi ricerca per il benzolo riuscì negativa.

La maggior quantità di distillato si ottenne tra 135° e 150°, si potè raccogliere circa un centimetro cubico di un liquido giallastro che assorbe bromo per dare composti di bromurazione che bollono sotto 100° e che ha l'odore caratteristico dello stirolo. Nelle poche gocce di liquido ottenuto tra 150 e 200° non fu possibile riscontrare alcun altro composto; al di sopra di 200° il residuo carbonizza.

Con miscele di acetilene ed anidride carbonica si giunse agli stessi risultati.

Quantunque, come si è fatto osservare, usando il cobalto in luogo del nichel si abbia una maggiore scomparsa di anidride carbonica od

ossido di carbonio, tuttavia la natura dei prodotti liquidi che si ottengono, è sempre la stessa.

Si procedette quindi all'analisi delle masse carboniose formate durante queste esperienze sui catalizzatori. Estratte dal tubo di catalisi, all'aria aumentano rapidamente di peso, così che per avere risultati attendibili bisogna evitarne il più che possibile il contatto.

Prove di estrazione con solventi ordinari riuscirono negative.

Per la massa carboniosa ottenuta dalle esperienze con miscele di ossido di carbonio e acetilene su nichel si ebbero i seguenti risultati:

Ni % 15,20: H % 1,32; C % 78,40; O % 5,18.

Dalla massa ottenuta colla stessa miscela di gas sul cobalto; alla solita temperatura si ebbe:

Co % 21,55; H % 2,83; C % 65,92; O % 9,70.

La quantità di ossigeno che risulta in ognuno dei due casi è superiore anche a quella che si sarebbe dovuto trovare ammeltendo l'ossidazione completa dei due metalli a ossidi; dai dati ora esposti per l'atomo di nichel risultano 1,24 atomi di ossigeno, e per l'atomo di cobalto 2,14 di ossigeno.

Non essendo possibile ammettere in queste condizioni la formazione di ossidi superiori dei due metalli, nè di sostanze organiche stabili alla temperatura d'esperienza non volatili e insolubili nei solventi ordinari e che si troverebbero diffuse nelle masse carboniose, nè l'esistenza di quantità notevoli di metallo-carbonili, si riaffaccia l' ipotesi della formazione anche in queste condizioni di un complesso ossi-carburato del metallo usato, invocata da Sabatier e Senderens, o più semplicemente quella dell'assorbimento di ossigeno da parte del carbonio finamente diviso durante il primo stadio della decomposizione dell'ossido di carbonio.

La piccola quantità di idrogeno riscontrata è forse dovuta a piccole quantità di sostanze simili al cuprene, ancora inalterate.

In ogni modo il fatto che la quantità di ossigeno che risulta nella massa carboniosa, è più forte nel caso del cobalto che non nel caso del nichel, sta a convalidare l'osservazione già fatta che appunto usando il cobalto come catalizzatore scompaiono, per una stessa miscela, più forti quantità di anidride carbonica o di ossido di carbonio, pur ottenendo gli stessi prodotti di reazione.

Una conoscenza più profonda sulla reazione $2CO \rightleftarrows CO_2 + C$ in presenza di vari metalli sembra molto utile.

Esperienze fatte con una miscela contenente il 60 % di acetilene ed il 40 % di ossido di carbonio su nichel e con velocità di efflusso di un litro per ora e di tre litri per ora condussero agli stessi risultati. Soltanto in quest'ultimo caso la percentuale di ossido di carbonio che scompare è inferi re ed i prodotti gassosi ne contengono una certa percentuale ancora inalterata.

Dal complesso di queste ricerche risulta anzitutto che alle temperature più basse, quando dell'analisi dei gas si puo dedurre che tanto l'anidride carbonica come l'ossido di carbonio non prendono ancora parte alle reazioni, si ha un'indipendente e pressochè completa trasformazione dell'acetilene con formazione di sostanze analoghe al cuprene e di prodotti di decomposizione ulteriore. Kaufmann ([18]) recentemente ha trovato che una piccola quantità di sostanze ossigenate favorisce appunto la formazione del cuprene.

L'anidride carbonica e l'ossido di carbonio entrano sensibilmente in reazione soltanto in quelle condizioni in cui l'ossido si decompone in anidride carbonica e carbone, a temperature in cui anche la distruzione del cuprene con liberazione di idrogeno è già avanzata. Si deve ammettere che l'anidride carbonica venga anzitutto ridotta ad ossido, il quale si riscontra nei prodotti gassosi finali solo se si usano quei metalli che noo sono attivi per la sua trasformazione.

Quando dall'analisi dei gas risulta una rilevante scomparsa dei due ossidi, si ha contemporaneamente notevole formazione d'acqua ed una forte diminuzione di quei prodotti che si possono considerare come i prodotti della trasformazione indipendente dell'acetilene.

La quantità di ossigeno consumata nella formazione di acqua è interiore a quella che si calcolerebbe dall'analisi dei prodotti gassosi, poichè parte dell'ossigeno rimane entro il tubo di catalisi unitamente alle sostanze carboniose che si formano.

Per la natura delle piccole quantità dei composti organici riscontrati e per il fatto che la loro formazione è sempre accompagnata da formazione di acqua, pare più probabile che la loro origine sia dovuta all'azione dell'acqua formata in precedenza sull'acetilene ancora inalterato, che ad azione primaria degli ossidi di carbonio sugli idrocarburi saturi naftenici ed aromatici che si formano durante la sua trasformazione.

([18]) Ber., **56**, 2533.

Benchè non sia da escludere, si può tuttavia ritenere che questa azione a pressione ordinaria non ha grande importanza.

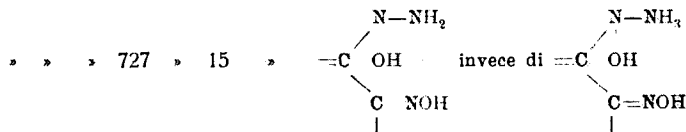
L'indipendente trasformazione dell'acetilene in queste sostanze che non possono derivare se non da polimerizzazione di gruppi CH ≡ e susseguente idrogenazione, in seguito alla sua parziale decomposizione in carbonio ed idrogeno, anche in presenza di ossidi di carbonio, sarebbe a favore della possibilità della formazione di idrocarburi superiori senza passare attraverso la formazione di composti ossigenati. Si deve tuttavia osservare che nel caso della decomposizione dell'acetilene la formazione di gruppi CH ≡ è rapidissima, condizione che favorisce la loro polimerizzazione, mentre nel caso della riduzione dell'ossido di carbonio, deve essere relativamente assai lenta, condizione questa più favorevole ad un ulteriore idrogenazione a metano che alla loro polimerizzazione, come lo dimostrano le piccole quantità di omologhi superiori del metano riscontrate da Mayer ed Henseling ([19]).

Al problema se la concatenazione di atomi di carbonio esistente negli idrocarburi superiori sia dovuta principalmente a reazioni di questo tipo o alla condensazione di composti ossigenati che si possono considerare come termini intermedi di idrogenazione dell'ossido di carbonio, si potrà portare qualche altro contributo collo studio sistematico delle trasformazioni che questi subiscono singolarmente od in miscela, e nelle condizioni nelle quali si è constatata la formazione di idrocarburi superiori.

Padova. — Istituto di Chimica generale della R. Università.

([19]) loc. cit.

ERRATA-CORRIGE

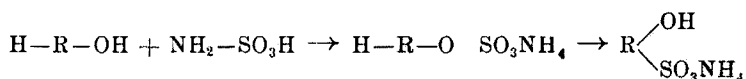
Vol.	pag.	riga		
Vol. 57	pag. 717	riga 15	leggere	*isopinolone* invece di *pinolone*
» »	» 727	» 15	»	$=C(OH)(N-NH_2)-C(NOH)-$ invece di $=C(OH)(N-NH_2)-C=NOH$
» »	» 728	» 30	»	*questa sostanza è insolubile* invece di *è solubile*
» »	» 730	» 14	»	*con le altre toluidine* invece di *con le altre*
» »	» 731	» 7	»	*α-terpineolo* invece di *α-terpinolo*

DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

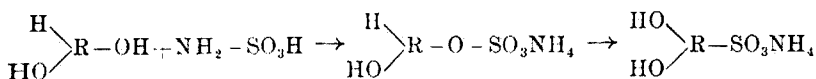
QUILICO Adolfo. — Azione dell'acido amminosolfonico sui difenoli.

In un precedente lavoro (1) ho illustrato con numerosi esempi l'azione solfonante dell'acido amminosolfonico $NH_2—SO_3H$ sulle ammine aromatiche, a complemento e rettifica delle ricerche di Paal e allievi, che avevano ottenuto in questa reazione solo derivati solfammici (2).

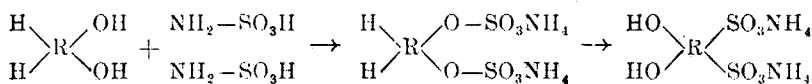
Data l'analogia esistente tra le ammine ed i fenoli, era prevedibile che questi si comportassero nello stesso modo di fronte all'acido amminosolfonico, ed infatti, Hofmann e Biesalsky (3) trovarono che questo reagisce con i fenoli monovalenti per dare i sali d'ammonio degli acidi fenolsolforici in un primo tempo, degli acidi fenolsolfonici in un secondo tempo secondo lo schema:

$$H-R-OH + NH_2-SO_3H \rightarrow H-R-O\ SO_3NH_4 \rightarrow R\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SO_3NH_4\end{matrix}$$

Essi ottennero così l'acido p-fenolsolfonico dal fenolo, l'acido p-anisolsolfonico dall'anisolo, l'ac. di Schäffer (2:6) dal β-naftolo.

Scopo di questo lavoro è di stabilire se questa reazione abbia luogo anche per i difenoli, e sopratutto se sia possibile realizzare una azione solfonante successiva che conduca a derivati monosolfonici o disolfonici a seconda dei rapporti molecolari tra il fenolo e l'acido amminosolfonico impiegato. Ho sperimentato sulla pirocatechina, resorcina e idrochinone, impiegando in una serie di esperienze, un eccesso di fenolo rispetto all'acido (3-4 mol. del primo per 1 mol. del secondo), ed in un'altra 1 mol. di fenolo per 2 mol. di acido, che è il rapporto teoricamente necessario per ottenere un disolfonico. Le previsioni sono state confermate, perchè ho potuto ottenere nel primo caso tre acidi monosolfonici, secondo lo schema:

$$\begin{matrix}H \diagdown \\ HO \diagup\end{matrix} R-OH + NH_2-SO_3H \rightarrow \begin{matrix}H \diagdown \\ HO \diagup\end{matrix} R-O-SO_3NH_4 \rightarrow \begin{matrix}HO \diagdown \\ HO \diagup\end{matrix} R-SO_3NH_4$$

(1) Questa Gazzetta, **56**, 620 (1926). (2) Ber., **28**. 3160 (1895); **27**, 1241 (1894). (3) Ber., **45**, 1394 (1912).

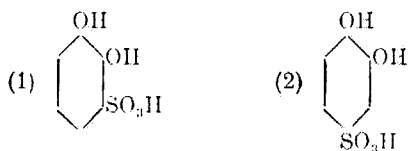
e nel secondo caso, per la resorcina e l'idrochinone, due acidi disolfonici, formatisi secondo la reazione:

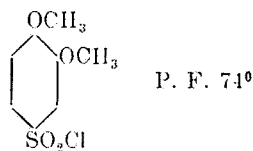
$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!R\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2-SO_3H \\ NH_2-SO_3H \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!R\!<\!\!\begin{matrix} O-SO_3NH_4 \\ O-SO_3NH_4 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>\!R\!<\!\!\begin{matrix} SO_3NH_4 \\ SO_3NH_4 \end{matrix}$$

La pirocatechina, almeno nelle condizioni in cui ho operato non ha fornito disolfonici in quantità apprezzabili.

Per quel che riguarda la costituzione degli acidi monosolfonici ottenuti, ho dovuto caso per caso risolvere il problema, non avendosi un metodo generale per arrivare a sostanze di costituzione nota date le isomerizzazioni che si verificano nelle fusioni alcaline.

L'azione del PCl_5 sui sali potassici, che dà buoni risultati per i due disolfonici, trasformandoli nei disolfocloruri dei corrispondenti diclorobenzeni, identificabili come tali o facilmente trasformabili in tetraclororobenzeni, non è invece convenientemente applicabile ai monosolfonici.

Nel caso della pirocatechina, sono possibili due isomeri:

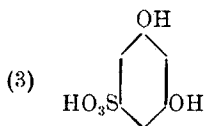
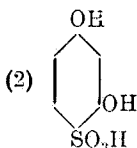
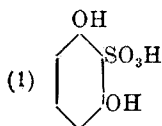
(1) $C_6H_3(OH)(OH)(SO_3H)$ [OH in 1, OH in 2, SO_3H in 3] (2) $C_6H_3(OH)(OH)(SO_3H)$ [OH in 1, OH in 2, SO_3H in 4]

dei quali il primo è stato preparato da Cousin ([4]), e smentito da Gentsch ([5]), che ne dimostrò l'identità con il (2) trasformandolo in cloruro dell'acido veratrolsolfonico:

$C_6H_3(OCH_3)(OCH_3)(SO_2Cl)$ [OCH_3 in 1, OCH_3 in 2, SO_2Cl in 4] P. F. 74°

preparato da Paul ([6]).

([4]) Compt. Rend., 117, 113 (1893). ([5]) Ber., 43, 2018 (1910). ([6]) Ber., 39, 2778 (1906).

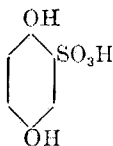
Metilando con CH_3J e KOH metilica l'acido da me ottenuto, si forma un acido veratrolsolfonico il cui cloruro fonde a 72° e la cui ammide fonde a 135°. Dei due isomeri possibili si è formato il (2), come era del resto prevedibile con le leggi che regolano la migrazione del gruppo solfonico.

Per la resorcina, dei tre isomeri possibili:

(1) OH, SO_3H, OH (2) OH, OH, SO_3H (3) OH, HO_3S, OH

il primo è senz'altro da escludere per la sua dissimmetria, mentre che il (2), contenente il gruppo solfonico in orto rispetto ad uno, e in para rispetto all'altro ossidrile è di formazione molto più probabile del (3), simmetrico. Il tentativo di ottenere con PCl_5 un solfocloruro di metadiclorobenzene da trasformarsi in triclorobenzene per azione di $SOCl_2$, non avendo dato nessun risultato, ho trasformato l'acido resorcinsolfonico in ac. metafenilendiamminosolfonico, seguendo il metodo di Pollak di preparazione della m.fenilendiammina dalla resorcina mediante riscaldamento a 200° in tubo chiuso con NH_3 acquosa (7). Da questo per diazotazione, eseguita con le precauzioni indicate da Tauber (8) per la m.fenilendiammina, sostituzione dei diazogruppi con cloro, trattamento con PCl_5, sono giunto ad un solfocloruro di metadiclorobenzene p. f. 35° che per riscaldamento con $SOCl_2$ dà un triclorobenzene liquido a temperatura ordinaria che ho identificato con il triclorobenzene 1:3:4.

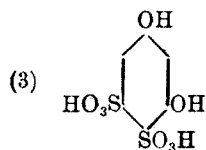
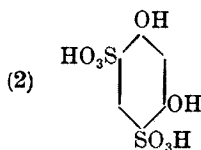
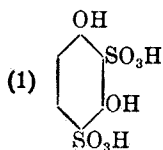
L'isomero formatosi è quindi il (2).

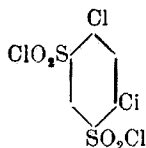
Per l'idrochinone avremo l'unico isomero possibile:

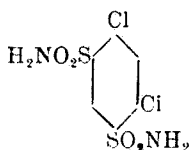
OH, SO_3H, OH

le cui proprietà concordano con quelle dell'acido idrochinonmonosolfonico ottenuto da Seyda (9) per solfonazione diretta dell'idrochinone.

(7) Monath., 14, 419 (1893). (8) Ber., 30, 2901 (1897). (9) Ber., 16, 687 (1883).

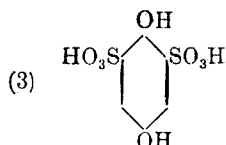
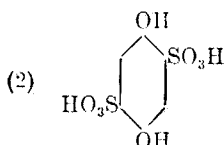
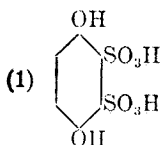
Per quel che riguarda la costituzione dei disolfonici avremo, nel caso della resorcina tre isomeri possibili:

(1) OH, SO_3H, OH, SO_3H (2) OH, HO_3S, OH, SO_3H (3) OH, HO_3S, OH, SO_3H

dei quali il più probabile è il (2), in cui ogni gruppo solfonico è in orto rispetto ad uno, in para rispetto all'altro ossidrile e in meta rispetto all'altro solfonico. Per azione del pentacloruro di fosforo sul sale potassico ho ottenuto con ottima resa un disolfocloruro di metadiclorobenzene a p. f. 137° dal quale, per riscaldamento in tubo chiuso con $SOCl_2$ si forma un tetraclorobenzene p. f. 137° che ho identificato essere il tetraclorobenzene simmetrico 1:3:4:6. Inoltre il cloruro:

Cl, ClO_2S, Ci, SO_2Cl

preparato da Pollak ([10]) fonde a 122-123°, per cui resta stabilita per l'acido da me ottenuto la costituzione (2). Per trattamento con NH_3 alcoolica si forma l'ammide

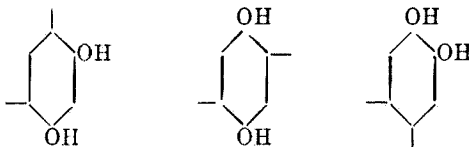
Cl, H_2NO_2S, Ci, SO_2NH_2

che fonde a 263° con dec.

Per l'idrochinone sono possibili i tre isomeri:

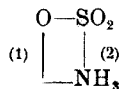
(1) OH, SO_3H, SO_3H, OH (2) OH, SO_3H, HO_3S, OH (3) OH, HO_3S, SO_3H, OH

([10]) Centr., pag. 309 (1915).

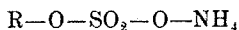
dei quali il (1) che contiene i due gruppi solfonici in orto è da escludere a priori. Per azione del PCl_5 sul sale potassico ho ottenuto con scarsa resa un disolfocloruro di p.diclorobenzene p. f. 100° che riscaldato in tubo chiuso con $SOCl_2$ fornisce un tetraclorobenzene p. f. 136° e che è quindi il simmetrico. All'acido ottenuto si deve quindi attribuire la formula (2).

L'attitudine a fornire disolfonici, va decrescendo dalla resorcina alla pirocatechina, la quale anzi non dà disolfonici almeno nelle condizioni indicate. Questo si può spiegare col fatto che la posizione para è la preferita nella migrazione del gruppo solfonico, il quale va in orto se questa è occupata; ora nella resorcina esistono due posizioni che sono simultaneamente in para e in orto rispetto ai due ossidrili e in meta tra di loro

OH OH
OH OH
OH OH

mentre nell'idrochinone esistono solo due posizioni in orto rispetto all'uno e in meta rispetto all'altro ossidrile, e nella pirocatechina le due posizioni in para rispetto ai due ossidrili sono in orto tra loro

L'azione solfonante dell'acido di Raschig $NH_2—SO_3H$ si può spiegare attribuendo ad esso la formula betainica:

$$\begin{array}{l} O—SO_2 \\ (1)\ |\quad\ |\ (2) \\ \quad\ \ —NH_3 \end{array}$$

Nella relazione con i fenoli si rompe il legame (2) e si forma un etere solforico:

$$R—O—SO_2—O—NH_4$$

dal quale per trasposizione si forma un acido solfonico.

È molto probabile che gli amminofenoli e le diammine si comportino come i difenoli di fronte all'acido amminosolfonico; il loro comportamento verrà esaminato in seguito.

PARTE SPERIMENTALE.

Acido pirocatechinmonosolfonico $C_6H_3\begin{cases} OH & (1) \\ OH & (2) \\ SO_3H & (4) \end{cases}$.

Si fondono in un palloncino riscaldato a 170°-180° gr. 25 di pirocatechina (oltre 4/10 di gr. mol.) e si aggiungono a piccole porzioni, con continua agitazione gr. 9,7 (1/10 di gr. mol.) di acido amminosolfonico finamente polverizzato. Questo si discioglie completamente, e dopo breve tempo cominciano a separarsi dei cristalli che rendono consistente la massa reagente. Dopo 1 ÷ 2 ore di riscaldamento, si scioglie la massa dura ottenuta per raffreddamento in poca acqua, si sottopone la soluzione a ripetute estrazioni con etere per togliere l'eccesso di fenolo e si evapora sino a cristallizzazione a bagno maria. Si ottengono così gr. 18 di sale grezzo che, se si sono evitati surriscaldamenti, non dà reazione di solfati. La resa teorica sarebbe gr. 20,7. Si può ottenere il sale puro per ripetute cristallizzazioni dall'acqua nella quale è, a caldo solubilissimo, o dall'alcool acquoso. Si ottiene così in scagliette leggere grigio perla che fondono a 260° con decomposizione.

La soluzione acquosa svolge abbondantemente NH_3 per trattamento con alcali e non precipita con $BaCl_2$ nemmeno dopo prolungato riscaldamento con acidi, per cui si tratta di un derivato solfonico.

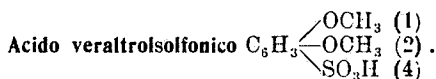
Analisi del sale seccato a 130°: gr. 0,2344.

trov. %: NH_3 8,29.

per $C_6H_3(OH)_2SO_3NH_4$ calc. : 8,22.

Il sale di potassio si ottiene in aghetti molto solubili in acqua svaporando la soluzione del sale ammonico con la quantità calcolata di KOH.

Il cloruro ferrico colora in verde intenso le soluzioni del sale, e la colorazione passa al violetto e poi al rosso per aggiunta di carbonato sodico.

Acido veratrolsolfonico $C_6H_3\begin{cases} OCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (2) \\ SO_3H & (4) \end{cases}$.

Si scioglie il pirocatechinsolfonato potassico in alcool metilico acquoso, si aggiunge la quantità di KOH teoricamente necessaria per salificare i due ossidrili ed un leggero eccesso di ioduro metilico; si riscalda a ricadere fino a sparizione della reazione alcalina e si svapora

a secchezza la soluzione bruna ottenuta per scacciare l'alcool metilico e l'eccesso di CH_3J. Si discioglie il residuo in acqua, si aggiunge la quantità calcolata di $CuSO_4$, si fa passare SO_2, si filtra il Cu_2J_2 formatosi, si neutralizza con KOH e si svapora a secchezza. Per estrazione con alcool si separa il veratrolsolfonato di potassio dai sali inorganici che lo accompagnano.

Riscaldando il sale 100°-120° con PCl_5 si ottiene il cloruro, che dopo ricristallizzazione dal benzolo fonde a 72-73°. L'ammide, ottenuta per riscaldamento con ammoniaca alcoolica fonde a 135°.

Riscaldando a 180° una miscela intima di pirocatechina e ac. amminosolfonico nei rapporti di una gr. mol. della prima per due del secondo (rapporto teorico per ottenere un disolfonico), si formano delle notevoli quantità di solfato e immidosolfonato di ammonio, e si ottiene un sale di ammonio p. f. 260° contenente l'8,25 % di NH_3 che è quindi identico al monosolfonato ottenuto impiegando un eccesso di pirocatechina.

Acido resorcinmonosolfonico $C_6H_3\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (3)\\ SO_3H & (4)\end{cases}$.

Si riscaldano per 2 ore a 180° gr. 5 di $NH_2—SO_3H$ e 20 gr. di resorcina. La massa solida ottenuta per raffreddamento, disciolta in poca acqua viene liberata dall'eccesso di resorcina mediante ripetute estrazioni con etere. Il liquido acquoso, concentrato a bagno maria viene addizionato di eguale volume di alcool, con che si forma un leggero precipitato cristallino di solfato e imminosolfonato di ammonio che si elimina per filtrazione. Evaporando la soluzione fino ad incipiente cristallizzazione, si ottiene per raffreddamento un blocco cristallino giallo di sale di NH_4 che si può purificare per ricristallizzazione dall'alcool nel quale è, a caldo, molto solubile. Si ottiene così perfettamente bianco e esente da solfati; fonde senza dec. a 190°.

L'analisi dà: gr. 0,2793:

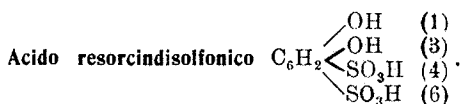
trov. %: NH_3 8,32.

per $C_6H_3(OH)_2SO_3NH_4$ calc. : 8,22.

Il cloruro ferrico colora in violetto intenso le soluzioni del sale.

Identificazione. — Si riscaldano per 10-12 ore in tubo chiuso a 200°, 15 gr. di sale ammonico con 6 gr. di NH_4Cl e 20 gr. di NH_3 al 10 %. Si svapora il liquido bruno ottenuto previa neutralizzazione con HCl, si separa per filtrazione il NH_4Cl, si svapora a secco a bagno maria e si estrae con alcool il m.fenilendiamminsolfonato di ammonio formato.

Si separa una soluzione di acido nitroso fortemente cloridrica aggiungendo a 400 gr. di ghiaccio 80 cm^3 di HCl conc. e 15 gr. di $NaNO_2$ sciolto in poca acqua, e si versa rapidamente, con continua agitazione la soluzione cloridrica del sale ammonico. Il diazo che si forma è molto solubile e non si separa per aggiunta di NaCl. Si sottopone quindi la soluzione alla reazione di Sandmeyer versandola in 1000 cm_3 di HCl concentrato all'ebollizione addizionato di Cu_2Cl_2. Si svolge abbondantemente azoto, e la soluzione si svapora a bagno maria per eliminare buona parte dell'HCl; si neutralizza con K_2CO_3 si concentra, eliminando le grandi quantità di KCl che si separano ad ogni concentrazione. Le acque madri contengono il diclorobenzensolfonato potassico che si può ottenere, misto a KCl, svaporandole a secchezza. Il sale impuro si può impiegare tal quale (dopo essicamento a 150°): per trattamento con PCl_3 si ottiene un solfocloruro che dopo ricristallizzazione da benzolo fonde a 35°. Da questo per riscaldamento a 180° in tubo chiuso con $SOCl_2$ si ottiene un triclorobenzene liquido che solidifica per raffreddamento e fonde a 15°. Siccome il triclorobenzene 1:3:4 fonde a 17°, resta dimostrata la costituzione 1:3:4 per l'acido da cui siamo partiti.

Acido resorcindisolfonico $C_6H_2 \begin{cases} OH & (1) \\ OH & (3) \\ SO_3H & (4) \\ SO_3H & (6) \end{cases}$.

Si riscaldano a 180° nelle condizioni più volte specificate gr. 5,5 di resorcina ($^1/_{20}$ di gr. mol.) con gr. 5,7 di ac. amminosolfonico. La massa dapprima fluida, indurisce verso la fine della reazione. Si scioglie in poca acqua, si estrae con etere la piccola quantità di resorcina inalterata, si aggiunge alcool dapprima in piccola quantità, per precipitare le impurezze inorganiche, poi in volume eguale al liquido: si separa allora il sale di ammonio in minuti cristalli rosei che carbonizzano solo a 305°. Il sale è solubilissimo in acqua, quasi completamente insolubile in alcool.

L'analisi del sale puro seccato a 130° gr. 0,1725:

trov. %: NH_3 11,31;

per $C_6H_2(OH)_2(SO_3NH_4)$ calc. : 11,21.

Il sale di sodio si ottiene con la quantità calcolata di NaOH in scagliette rosee, facilmente solubili in acqua.

Analisi del sale seccato a 150°:

da gr. 0,2686 ottenuti gr. 0.1178 Na_2SO_4.

trov. %: Na 14,20.

per $C_6H_2(OH)_2(SO_3Na)_2$ calc. : 14,30.

Il cloruro ferrico colora in rosso rubino le soluzioni del sale.

Identificazione. Il sale potassico, seccato a 150° in istufa viene riscaldato a 130°-140° con 4 eq. di PCl_5. Trattando con acqua ghiacciata il prodotto della reazione, si ottiene con ottima resa un solfocloruro che cristallizza dal benzolo in grossi aghi incolori p. f. 122°. Da questo per ebollizione con ammoniaca alcoolica si forma l'ammide p. f. 263° con dec. Per riscaldamento a 180° in tubo chiuso con $SOCl_2$, e distillazione in corrente di vapore del prodotto di reazione si ottiene del teraclorobenzene simm. in aghi p. f. 137°.

Acido idrochinonmonosolfonico $C_6H_3\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (4)\\ SO_3H & (3)\end{cases}$.

Da gr. 9,7 di ac. amminosolfonico e 25 gr. di idrochinone, operando nelle condizioni già specificate, si ottengono gr. 17,5 di sale ammonico grezzo, che si può ricristallizzare dall'acqua, nella quale è a caldo molto solubile. Si ottiene così in cristalli grigio chiari che fondono a 200°-205°, e che non danno reazione di solfati per riscaldamento con HCl.

Analisi del sale seccato a 130° gr. 0,3919:

gr. 0,0328 NH_3 corrisp. 8,39 % NH_3.

calc. per $C_6H_3(OH)_2SO_3NH_4$ 8,22 % NH_3,

Il sale di sodio cristallizza in scagliette bianche; il sale potassico non mostra in soluzione acquosa una fluorescenza apprezzabile, come fa invece il disolfonato. Il cloruro ferrico dà una intensa colorazione azzurra che sparisce dopo breve tempo.

Acido idrochinondisolfonico $C_6H_2\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (4)\\ SO_3H & (2)\\ SO_3H & (5)\end{cases}$.

Si riscaldano a 180° per due ore gr. 9,7 di ac. amminosolfonico con gr. 5,5 di idrochinone. Si scioglie in poca acqua il prodotto di reazione, estraendo con etere le piccole quantità di fenolo inalterato, e si concentra a bagno maria il liquido verde. Per raffreddamento cristallizza il sale di ammonio in minuti cristalli bianchi che carbonizzano verso 300°.

Analisi del sale seccato a 130° da gr. 0,3057:

trov. %: NH_3 11,40.

per $C_6H_2(OH)_2(SO_3NH_4)_2$ calc. : 11,21.

La soluzione del sale potassico mostra una intensa fluorescenza azzurra. Il cloruro ferrico dà una intensa colorazione azzurro violacea non persistente.

Identificazione. Si riscalda il sale potassico a 130°-140° con 4 equivalenti di PCl_5. Versando il prodotto della reazione in acqua ghiacciata si separa un solfocloruro solido che dopo ricristallizzazione dal benzolo, si presenta in aghi incolori che fondono a 100°: riscaldando a 180° per 2-3 ore in tubo chiuso con $SOCl_2$ e distillando in vapore il prodotto semisolido ottenuto, si ottengono degli aghi cristallini a p. di fusione 135°-137° identificabili per tetraclorobenzene simm. La resa in solfocloruro è molto più scarsa che nel caso dell'ac. resorcindisolfonico.

Milano. — Laboratorio di Chimica Generale del R. Politecnico. Giugno 1927 (V.).

CONTARDI A. e DANSI A. — Azione del nitrito di rame sulla tiourea.

È nota da tempo la proprietà della solfourea, di fornire un grande numero di combinazioni coi sali metallici.

Dai primi sperimentatori, tali combinazioni erano state considerate pure e semplici unioni molecolari della tiourea coi sali stessi (1). In seguito, altri autori, tra i quali il Rathke (2) attraverso a questi composti cercarono di stabilire la struttura molecolare della stessa tiourea. Il Rathke considerava le combinazioni della tiourea coi sali metallici come derivanti dalla formula della tiourea:

```
NH            NH.HCl
||            ||
CSH           C—S—Me
|             |
NH2           NH2
```

dove, secondo questo autore, il metallo è legato all'atomo di zolfo:

(1) *Reynolds*, Ann. **150**, 224 (1869); *Volhardt*, J. prakt. Chem. **9**, 14 (1874); *Baumann*, Ber. **8**, 26 (1875); *Prätorius-Seidler*, J. prakt. Chem. **21**, 142 (1880).
(2) *Rathke*, Ber. **17**, 297 (1884).

Fra le molte combinazioni studiate, egli stabilì tre tipi di composti tiourea-cloruro rameoso:

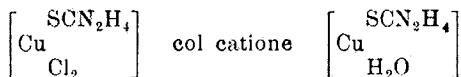
$$CSN_2H_4 + CuCl + {}^1/_2\, H_2O;\ 2CSN_2H_4 + CuCl;\ 3CSN_2H_4 + CuCl$$

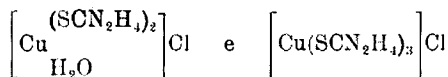
In seguito ([3]), per l'analogia che questi composti presentavano colle combinazioni metallico-ammoniacali, si ritennero basi complesse contenenti il metallo. La teoria del Werner, rispondeva perfettamente a spiegare queste combinazioni.

Sotto questo punto di vista i sali doppi colla tiourea furono studiati dal Rosenheim e Löwenstamm ([4]), Kolschütter ([5]), Kolschütter e Brittlebank ([6]), Rosenheim e Stadler ([7-8]). In seguito a questi lavori, al composto $CuCl + CSN_2H_4 + {}^1/_2\, H_2O$, fu assegnata la costituzione:

$$\left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\ Cl_2\end{matrix}\right] \qquad \left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\ H_2O\end{matrix}\right]$$

cioè fu considerato come il sale dell'acido

$$\left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\ Cl_2\end{matrix}\right] \quad \text{col catione} \quad \left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\ H_2O\end{matrix}\right]$$

e le altre due combinazioni a due e tre molecole di tiourea, rispettivamente come

$$\left[Cu\begin{matrix}(SCN_2H_4)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]Cl \quad e \quad \left[Cu(SCN_2H_4)_3\right]Cl$$

Per l'atomo di rame in questi complessi si ammise il numero di coordinazione 3. Il Rosenheim e lo Stadler controllarono questi risultati, sostituendo la xantogenammide alla tiourea.

Ammettendo la formazione di tali complessi, fu possibile spiegare la costituzione di un numero grandissimo di composti analoghi della tiourea.

([3]) *Kurnarow*, Ber. **24**, 3960 (1891); J. prakt. Chem. **50**, 481 (1894). ([4]) Zeitsch. Anorg. allg. Chem. **34**, 62 (1903). ([5]) Ber. **36**, 1151 (1903). ([6]) Ann. **349**, 232 (1906) ([7]) Zeitschr. Anorg. allg. Chem. **49**, 1 (1906). ([8]) Sulla solfourea come reattivo vedi anche: *Falciola*, Giorn. Chim. Ind. Appl. Giugno 1925.

Una combinazione di questo tipo, ma che pel suo carattere e per la proprieta di dare un composto intermedio labile, non mai riscontrato negli altri casi, differisce da quelle finora studiate, fu da noi ottenuta, facendo reagire il nitrito di rame sulla tiourea (9).

* * *

Facendo reagire a 0° in soluzione acquosa una molecola di tiourea con una quantità di nitrito di rame leggermente superiore alla molecola, precipita immediatamente un composto d'addizione assai labile; esso si presenta sotto forma di una massa gelatinosa di un colore verde pomo. Subito dopo, la massa svolge gas (NO, una molecola pro molecola di tiourea) e si trasforma in una sostanza di color bianco-gialliccio. Tale

(9) Noi ci siamo decisi ad esaminare il comportamento di questo sale rispetto alla tiourea, in seguito a precedenti esperienze. dalle quali risultava il suo modo strano di comportarsi colle amine primarie aromatiche.

Infatti, facendo ad esempio reagire a 0° una soluzione acquosa di aniline con una soluzione pure acquosa di nitrito di rame, precipita una sostanza ben cristallizzata in lamine splendenti di color verde cupo. Questa sostanza, raccolta su filtro, lavata ed essiccata a temperatura ordinaria su acido solforico, all'analisi elementare ha dimostrato possedere la formula minima $C_{12}H_{10}O_2N_4Cu$.

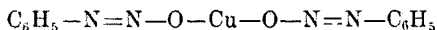
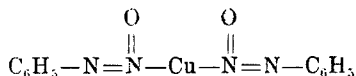
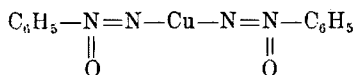
Il suo comportamento dimostra non trattarsi semplicemente di un complesso molecolare, ma ad esso, con ogni probabilità si deve assegnare la formula:

$$C_6H_5-N=N-O-Cu-O-N=N-C_6H_5$$

ovvero

$$C_6H_5-N=\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}-Cu-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}=N-C_6H_5$$

o l'altra

$$C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}=N-Cu-N=\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}-C_6H_5$$

od altre analoghe.

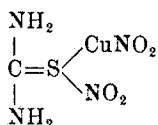
Data però la proprietà di questo composto, di grande instabilità, l'insolubilità sua in tutti quei solventi che non lo possono alterare, la violenza colla quale allo stato secco esso reagisce coll'acqua, coll'ammoniaca e coll'acido cloridrico gassosi, colla fenilidrazina, ecc., lo studio completo di tale sostanza non è stato condotto ancora a termine. Il nitrito di rame reagisce in questo senso solo colle amine primare. La metilanilina per esempio e la dimetilanilina, non vengono attaccate da questo sale.

sostanza raccolta, lavata ed essiccata nel vuoto, e abbastanza stabile. In base ai dati analitici, ad essa spetta la formu'a:

$$CH_5O_3SN_3Cu$$

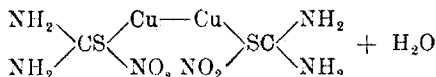
Se la reazione si prolunga per molto tempo in seno alle acque madri ed a temperatura ambiente, si riscontra la sua trasformazione in solfocianato rameoso, che è un po' inquinato da nitrito basico di rame.

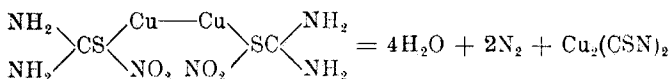
Secondo il Claus ([10]), il quale ammette che l'atomo di solfo nella tiourea può diventare tetravalente in certe reazioni d'addizione, al primo prodotto labile, si dovrebbe assegnare la formula:

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C{=}S\langle^{CuNO_2}_{NO_2} \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

Questo composto sarebbe il primo derivato d'addizione della tiourea conosciuto, coi sali di rame al massimo.

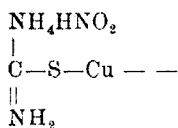
Al secondo prodotto, più stabile, si giungerebbe, eliminandosi dal primo una molecola di NO_2, la quale andrebbe ad ossidare il nitrito ramico in eccesso e sviluppando NO, si formerebbe un composto di rame al minimo, risultante dall'unione dei residui di due molecole del composto labile; questo nuovo prodotto contiene una mezza molecola d'acqua, che tende ad eliminare per essiccamento nel vuoto.

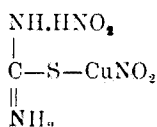
Secondo l'ipotesi del Claus, la struttura di tale prodotto sarebbe la seguente:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ NH_2 \end{array}\rangle CS \langle \begin{array}{c} Cu \text{---} Cu \\ NO_2 \quad NO_2 \end{array} \rangle SC \langle \begin{array}{c} NH_2 \\ NH_2 \end{array} + H_2O$$

Per la permanenza prolungata di questo prodotto nelle acque madri, agendo il nitrito ramico forse come catalizzatore, esso si trasformerebbe in solfocianato rameoso secondo il seguente schema:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ NH_2 \end{array}\rangle CS \langle \begin{array}{c} Cu \text{---} Cu \\ NO_2 \quad NO_2 \end{array} \rangle SC \langle \begin{array}{c} NH_2 \\ NH_2 \end{array} = 4H_2O + 2N_2 + Cu_2(CSN)_2$$

([10]) J. prakt. Chem. 47, 135 (1893).

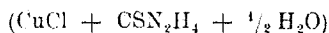
Meno bene si adatterebbe per il nostro composto, la formula generale data dal Rathke e da noi sopra riportata, poichè, secondo questa concezione, il nostro prodotto stabile dovrebbe avere la costituzione:

$$\begin{array}{l} NH_4HNO_2 \\ | \\ C-S-Cu\ -\ - \\ \| \\ NH_2 \end{array}$$

e per il prodotto intermedio labile, contenente rame al massimo, la formula:

$$\begin{array}{l} NH.HNO_2 \\ | \\ C-S-CuNO_2 \\ \| \\ NH_2 \end{array}$$

Specialmente la struttura del primo prodotto, cioè quello più stabile, è in disaccordo appunto per questa relativa stabilità, colla struttura molecolare che gli verrebbe data.

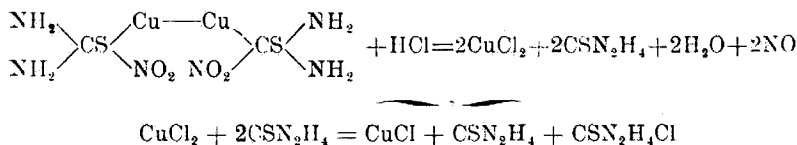
La decomposizione per ebullizione con una soluzione diluita di ammoniaca è una reazione comune ai composti di questo tipo e quindi anche al nostro stabile. Per simile trattamento, come negli altri composti analoghi, dal nostro prodotto si ottiene precipitazione di solfuro di rame e nella soluzione si ha, accanto a tiourea inalterata, la cianammide.

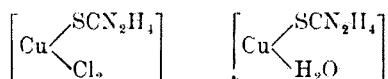
Facendo reagire la nostra sostanza con un acido diluito in ambiente di anidride carbonica, si sviluppa NO in quantità pari ad una molecola pro molecola di sostanza sottoposta a reazione, e si ottiene la corrispondente combinazione di tiourea e del sale di rame dell'acido che si pone a reagire. Per esempio, trattando il nostro composto con acido cloridrico diluito, si ottiene il sale già descritto dal Rathke,

$$(CuCl + CSN_2H_4 + {}^1/_2\, H_2O)$$

insolubile nell'acqua, solubile e ricristallizzabile nell'acido cloridrico concentrato.

In seguito a questa reazione, si effettua dunque una semplice sostituzione del radicale acido: al posto del gruppo NO_2, si sostituisce il cloro. Tale reazione avverrebbe in due fasi

$$\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\!\!>\!CS\!<\!\begin{matrix}Cu - Cu\\NO_2 \quad NO_2\end{matrix}\!>\!CS\!<\!\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HCl = 2CuCl_2 + 2CSN_2H_4 + 2H_2O + 2NO$$

$$CuCl_2 + 2CSN_2H_4 = CuCl + CSN_2H_4 + CSN_2H_4Cl$$

Risulta evidente anche da questa reazione oltre che dalla analoga composizione centesimale il parallelismo tra il composto con cloruro rameoso, al quale dagli autori sopracitati era stata assegnata anche la formula:

$$\left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\Cl_2\end{matrix}\right] \qquad \left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\H_2O\end{matrix}\right]$$

e la combinazione da noi ottenuta, alla quale, sempre seguendo tale ordine di idee, si dovrebbe assegnare la formula:

$$\left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\(NO_2)_2\end{matrix}\right] \qquad \left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\H_2O\end{matrix}\right]$$

L'analogia risulta anche per altri fatti. Dal composto $[Cu(SCN_2H_4)_3]Cl$, solubile in acqua, per trattamento a freddo con una soluzione acquosa concentrata di nitrito di sodio, precipita il prodotto appena sopracitato e questa volta naturalmente senza dar luogo al composto intermedio di addizione.

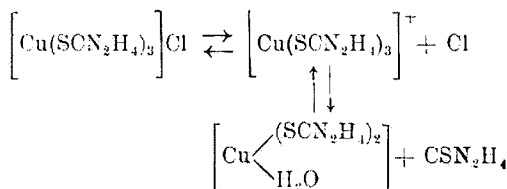
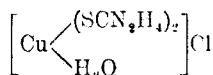
La reazione è probabilmente dovuta al sistema di equilibri esistenti in soluzione:

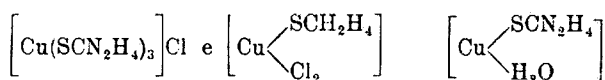
$$\left[Cu(SCN_2H_4)_3\right]Cl \rightleftarrows \left[Cu(SCN_2H_4)_3\right]^+ + Cl$$

$$\updownarrow$$

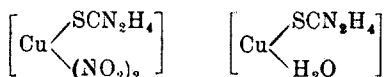
$$\left[Cu\begin{matrix}(SCN_2H_4)_2\\H_2O\end{matrix}\right] + CSN_2H_4$$

A sua volta il composto

$$\left[Cu\begin{matrix}(SCN_2H_4)_2\\H_2O\end{matrix}\right]Cl$$

in contatto con l'acqua, si scinderebbe in

$$\left[Cu(SCN_2H_4)_3\right]Cl \text{ e } \left[Cu\begin{matrix}\diagup SCH_2H_4 \\ \diagdown Cl_2\end{matrix}\right] \quad \left[Cu\begin{matrix}\diagup SCN_2H_4 \\ \diagdown H_2O\end{matrix}\right]$$

Ora, il nitrito sodico, agendo su quest'ultimo composto, genererebbe il corrispondente derivato dell'acido nitroso.

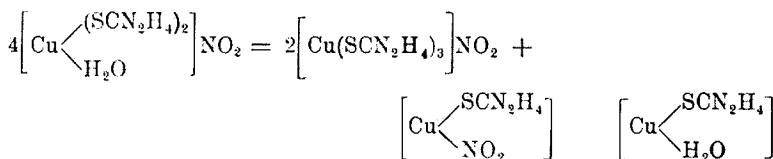
Se quest'ultimo sale

$$\left[Cu\begin{matrix}\diagup SCN_2H_4 \\ \diagdown (NO_2)_2\end{matrix}\right] \quad \left[Cu\begin{matrix}\diagup SCN_2H_4 \\ \diagdown H_2O\end{matrix}\right]$$

si tratta con una soluzione concentrata di tiourea, esso passa in soluzione, formando il composto $[Cu(SCN_2H_4)_3]NO_2$, analogamente a quanto avviene per il complesso analogo cloruro rameoso tiourea.

Se alla soluzione sopradetta, di $[Cu(SCN_2H_4)_3]NO_2$ si aggiunge una soluzione acquosa concentrata di nitrito di sodio, precipitano piccoli cristalli bianchi della combinazione $\left[Cu\begin{matrix}\diagup (SCN_2H_4)_2 \\ \diagdown H_2O\end{matrix}\right]NO_2$.

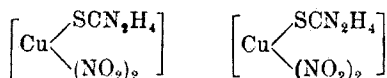
L'eccesso di tiourea impedisce la formazione del sale contenente una sola molecola di tiourea.

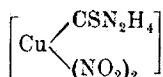
La combinazione $\left[Cu\begin{matrix}(CSN_2H_4)_2 \\ H_2O\end{matrix}\right]NO_2$, in modo analogo al corrispondente composto con cloruro rameoso, lavata con acqua, si scinde nel composto a tre e nel composto ad una molecola di tiourea:

$$4\left[Cu\begin{matrix}\diagup (SCN_2H_4)_2 \\ \diagdown H_2O\end{matrix}\right]NO_2 = 2\left[Cu(SCN_2H_4)_3\right]NO_2 + \left[Cu\begin{matrix}\diagup SCN_2H_4 \\ \diagdown NO_2\end{matrix}\right] \quad \left[Cu\begin{matrix}\diagup SCN_2H_4 \\ \diagdown H_2O\end{matrix}\right]$$

Se esiste uno speciale parallelismo tra i composti della tiourea con cloruro rameoso e quelli con nitrito rameoso, vi sono tuttavia dei punti nei quali le due serie di prodotti si differenziano.

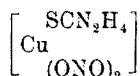
Il più appariscente di questi punti, sta nella formazione del prodotto intermedio labile in cui il nitrito di rame si somma integralmente alla tiourea, ciò che non avviene per nessuno degli altri composti coi sali di questo metallo, finora studiati.

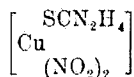
Per questo composto d'addizione, volendosi sempre attenere alle costituzioni date per ultimo, si dovrebbe assegnare la formula

$$\left[Cu\begin{matrix}\diagup SCN_2H_4\\ \diagdown (NO_2)_2\end{matrix}\right] \quad \left[Cu\begin{matrix}\diagup SCN_2H_4\\ \diagdown (NO_2)_2\end{matrix}\right]$$

Si avrebbe cioè l'unione dei due anioni complessi identici

$$\left[Cu\begin{matrix}\diagup CSN_2H_4\\ \diagdown (NO_2)_2\end{matrix}\right]$$

La trasformazione di questo prodotto nel composto stabile, avverrebbe per l'eliminazione dei due aggruppamenti NO_2 in uno dei nuclei ed al loro posto si dovrebbe sostituire una molecola d'acqua.

Risulta perciò un po' artificioso il voler ammettere che tale eliminazione possa avvenire esclusivamente per uno solo dei due complessi se identici tra loro. L'artificiosità della concezione diminuirebbe, se si volesse assegnare ad uno degli aggruppamenti la struttura

$$\left[Cu\begin{matrix} SCN_2H_4\\ (ONO)_2\end{matrix}\right]$$

e per l'altro la struttura

$$\left[Cu\begin{matrix} SCN_2H_4\\ (NO_2)_2\end{matrix}\right]$$

ciò che del resto, per alcuni complessi del cobalto già era stato trovato dal Werner ([11]).

Meno verosimilmente, dato il comportamento chimico si presterebbe l'altra ipotesi, che le molecole dell'urea si trovassero nei due complessi, sotto forme tautomere differenti; inquantochè nelle varie trasformazioni fatte subire al prodotto, nessuna alterazione si riscontra nella disposizione degli atomi nella molecola della tiourea; il solo aggruppamento che venga alterato è il gruppo NO_2.

([11]) B. **40**, 765 (1907).

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione del composto nitrito di rame-tiourea.

Gr. 9 di solfato di rame si sciolgono in cc. 50 d'acqua e vi si aggiungono gr. 10 di nitrito sodico. La soluzione di nitrito ramico così ottenuta, raffreddata a 0°, si aggiunge rapidamente ad una soluzione, pure raffreddata a 0°, di gr. 3,8 di tiourea in cc. 50 d'acqua, si forma subito un precipitato gelatinoso verde-pomo, che agitato vivamente dà tosto leggera effervescenza e viluppo di vapori nitrosi.

Si filtra rapidamente a pompa e si lava ripetutamente con acqua fredda fino ad avere l'eliminazione completa dei sali solubili: resta così sul filtro un prodotto di color bianco-gialliccio.

Essiccato nel vuoto esso diede all'analisi i seguenti risultati:

trovato %: Cu 32,25; S 16,16; N 21,76; C 6,06; H 2,58.

per $CuNO_2 + CSN_2H_4 + {}^1/_2\, H_2O$ calc. %: Cu 32,47; S 16,49; N 21,64; C 6,18; H 2,57.

La reazione tra nitrito di rame e tiourea fatta opportunamente avvenire in soluzioni diluitissime ed in ambiente chiuso ove tutta l'aria era stata scacciata da anidride carbonica, permise un dosaggio approssimativo dell'ossido d'azoto che si svolgeva dal composto d'addizione formatosi in un primo tempo; compatibilmente al rendimento della reazione stessa ed alla solubilità di NO nella soluzione al 40 % di potassa dell'azotometro ove si raccoglieva il gas, la percentuale si avvicinava ad una molecola di NO pro molecola di tiourea:

trovato %: NO 30,07.

per una molecola di NO, pro molecola di CSN_2H_4 calc. : NO 39,07.

Decomposizione della sostanza per mezzo di un acido diluito.

In modo analogo al precedente, in ambiente di CO_2, si opera la decomposizione della sostanza per mezzo di acido cloridrico diluito ed a freddo.

Durante la reazione si ha viva effervescenza e sviluppo di calore: in luogo della sostanza bianca-gialliccia, rimane insolubile nel mezzo acido, verdastro per cloruro di rame, il composto bianco

$$CuCl + CSN_2H_4 + {}^1/_2\, H_2O$$

Il gas NO che si svolgeva, venne raccolto come nei dosaggi precedenti, nell'azotometro, su soluzione al 40 % di potassa; le quantità sono approssimativamente vicine ad una molecola di NO pro molecola del composto, messo a reagire.

trovato %: NO 13,60.
per $CuNO_2 + CSN_2H_4 + {}^1/_2 H_2O$ calc. : 15,46.

Il residuo, separato dal cloruro di rame rimasto in soluzione, raccolto e lavato, ha l'aspetto di una polvere bianca, cristallina, solubile in acido cloridrico concentrato e riprecipitabile per diluizione con acqua, in aghetti finissimi. La sostanza, essiccata nel vuoto, venne analizzata.

La percentuale di solfo venne trovata più alta del calcolato, probabilmente per la parziale decomposizione in solfuro di rame, che la sostanza subisce durante la reazione.

trovato %: Cu 36,46; S 20,16.
per $CuCl + CSN_2H_4$ calc. : 36,20; 18,30.

Decomposizione della sostanza per ebullizione con acqua.

Facendo bollire il composto $CuNO_2 + CSN_2H_4 + {}^1/_2 H_2O$ con acqua, in condizioni simili a quelle dei saggi precedenti (in ambiente privo d'aria, in corrente di anidride carbonica) si nota subito la formazione di solfuro di rame e si raccoglie nell'azotometro, come nei casi precedenti, una quantità di NO approssimativamente uguale ad una molecola pro molecola del sale messo a reagire.

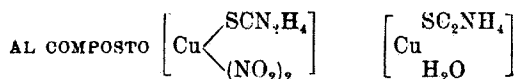
trovato %: NO 11,23.
per calc. : 15,46.

Nelle acque madri della reazione rimangono tiourea e cianamide.

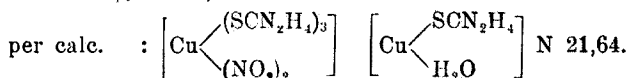
Trasformazione della sostanza in solfocianato rameoso.

Se invece di raccogliere immediatamente su filtro il prodotto della reazione fra tiourea e nitrito di rame, preparato colle norme sopra esposte, esso viene lasciato nelle acque madri a temperatura ordinaria per circa un mese, si ottiene precipitato biancastro. Raccolto su filtro, lavato ed essiccato, questo prodotto si presenta sottoforma di una polvere quasi bianca, inquinata di particelle azzurrastre di nitrito basico di rame. Lavato con acido diluito, il nitrito di rame si scioglie ed il residuo dà tutte le reazioni del solfocianato rameoso.

Passaggio dal composto $[Cu(CSN_2H_4)_3]Cl$

al composto $\left[Cu\begin{matrix} SCN_2H_4 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right]$ $\left[Cu\begin{matrix} SC_2NH_4 \\ H_2O \end{matrix}\right]$

Gr. 3 del composto $[Cu(SCH_2H_4)_3Cl]$ si sciolgono a freddo in acqua e vi si aggiungono gr. 1 di nitrito sodico. La soluzione acquista subito un colore giallognolo e si genera poi un precipitato giallo chiaro. Si lascia in riposo per una mezz'ora il liquido, affinchè si separi completamente il prodotto; si filtra a pompa e si lava con acqua. Dopo essiccamento nel vuoto la determinazione d'azoto ha dato:

Trovato %: N 21,73.

per calc. : $\left[Cu\begin{matrix} (SCN_2H_4)_3 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right]$ $\left[Cu\begin{matrix} SCN_2H_4 \\ H_2O \end{matrix}\right]$ N 21,64.

Allo stesso composto si arriva sciogliendo in una soluzione acquosa di tiourea il composto:

$$\left[Cu\begin{matrix} SCN_2H_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right] \quad \left[Cu\begin{matrix} SCN_2H_4 \\ H_2O \end{matrix}\right]$$

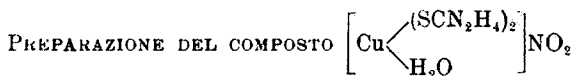
ed aggiungendo nitrito sodico alla soluzione.

In questo caso però, lasciando per un certo tempo in riposo la soluzione, il composto:

$$\left[Cu\begin{matrix} SCN_2H_4 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right] \quad \left[Cu\begin{matrix} SCN_2H_4 \\ H_2O \end{matrix}\right]$$

che si forma in un primo tempo, si trasforma nel composto:

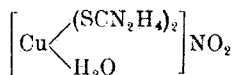
$\left[Cu\begin{matrix} (SCN_2H_4)_2 \\ H_2O \end{matrix}\right]NO_2$ a causa dell'eccesso di tiourea che sposta l'equilibrio in modo favorevole alla formazione di complessi.

Preparazione del composto $\left[Cu\begin{matrix}(SCN_2H_4)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]NO_2$

Sciogliendo il composto $\left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\ (NO_2)_2\end{matrix}\right]$ $\left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\ H_2O\end{matrix}\right]$ in una soluzione di tiourea ed aggiungendo nitrito sodico, si separano subito minuscoli cristallini bianchi lucenti. Dopo qualche tempo si raccoglie a pompa il precipitato senza lavarlo, separandolo dalle acque madri per semplice compressione.

Il rapporto fra rame e solfo trovato nelle analisi, tenendo conto che le acque madri rendono impuro il prodotto per il composto:

$$[Cu(SCN_2H_4)_3]NO_2$$

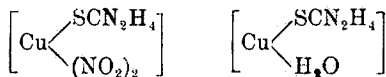
che rimane in soluzione, corrisponde al sale:

$$\left[Cu\begin{matrix}(SCN_2H_4)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]NO_2$$

trovato %: Cu 18,24; S 23,40.

per calc. : $\left[Cu\begin{matrix}(SCN_2H_4)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]NO_2$ % Cu 22,61; S 22,93.

per $[Cu(SCN_2H_4)_3]NO_2$ %: 18,69; 28,48.

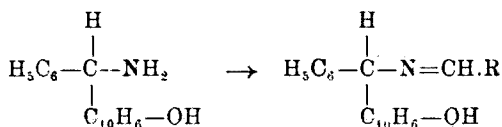
Lavando con acqua il sale $\left[Cu\begin{matrix}(SCN_2H_4)_2\\ H_2O\end{matrix}\right]HO_2$, questo si scinde immediatamente. Sul filtro rimane il composto giallo chiaro:

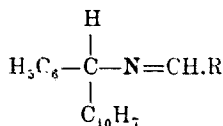
$$\left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\ (NO_2)_2\end{matrix}\right] \quad \left[Cu\begin{matrix}SCN_2H_4\\ H_2O\end{matrix}\right]$$

mentre passa in soluzione il composto $[Cu(SCN_2H_4)_3]NO_2$.

Milano. — Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola Superiore d'agricoltura. Luglio 1927.

BERLINGOZZI S. — Costituzione chimica e potere rotatorio. - II. Sopra alcuni derivati acilici della *l*.asparagina.

L'influenza che la funzione chimica dei sostituenti uniti al carbonio asimmetrico esercita sul potere rotatorio dei composti organici fu per la prima volta messa in evidenza nettamente da M. Betti ([1]) per mezzo dei derivati aldeidoaminici della naftol-benzil-amina:

$$H_5C_6-\underset{\underset{C_{10}H_6-OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-NH_2 \quad \longrightarrow \quad H_5C_6-\underset{\underset{C_{10}H_6-OH}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-N{=}CH.R$$

nei quali il radicale arilico R rappresenta la parte variabile della molecola asimmetrica ed è suscettibile di assumere, per mezzo di opportune sostituzioni al nucleo, un diverso carattere elettropositivo o elettronegativo. Nel corso di tali interessanti ricerche, in cui furono presi in esame numerosi derivati aldeido-aminici anche di altre basi di tipo simile, io pure ebbi la fortunata occasione di studiare quelli della naftil-benzil-amina ([2]).

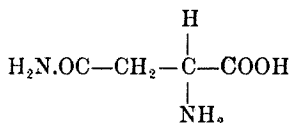
$$H_5C_6-\underset{\underset{C_{10}H_7}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-N{=}CH.R$$

confermando la sistematica influenza del carattere elettrochimico dei sostituenti sul potere rotatorio. In una recente comunicazione M. Betti e G. B. Bonino ([3]) sulla base dei precedenti dati sperimentali hanno anche fornita una relazione numerica che lega il potere rotatorio al carattere chimico dei sostituenti. Questi A. A. hanno verificato che per serie di derivati aldeido-aminici di analoga costituzione esiste una relazione semplice fra il potere rotatorio e il logaritmo della costante di dissociazione degli acidi corrispondenti alle aldeidi di cui il residuo

([1]) Questa gazzetta, **37**, I, 62; **37**, II, 5; **46**, I, 200-220; **50**, II, 276; **53**, 417 (1923). ([2]) Questa gazzetta, **50**, II, 281 (1920). ([3]) Atti II Congresso Nazionale di Chimica, Palermo 1926, pag. 1244 (Ed. Assoc. Ital. di Chimica).

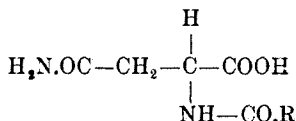
$=CH.R$ figura nei composti studiati. Riferendosi a questa relazione M. Betti e G. B. Bonino hanno potuto anche calcolare il valore di $[M]_D$ della m.bromobenziliden-naftol benzilamina partendo dalla costante di dissociazione dell'acido m.bromobenzoico; ed il valore calcolato concorda con quello determinato successivamente per via polarimetrica.

Questi resultati di evidente notevole importanza rendevano desiderabile portare lo studio delle relazioni fra costituzione e potere rotatorio anche sopra composti di tipo sostanzialmente diverso da quello suricordato. Ciò soprattutto allo scopo di conoscere fino a qual punto la influenza del carattere elettrochimico dei sostituenti possa ritenersi preponderante su quelle di altra natura. La scelta dei composti rotatori da servire come materiale di studio deve essere fatta in modo da evitare, per quanto è possibile, forti complicazioni strutturali, reazioni secondarie delle sostanze col solvente, e notevoli influenze perturbatrici del solvente stesso in vario senso. È ovvio che, essendo consigliabile attenersi a queste condizioni, la scelta del materiale si presenta assai difficile.

Fra i prodotti otticamente attivi mi sono apparsi adatti allo scopo i più semplici amino-acidi, potendosi per essi prevedere un gran numero di derivati di sostituzione nel gruppo aminico. Così per esempio è noto che la l.asparagina

$$
\begin{array}{c}
H \\
| \\
H_2N.OC-CH_2-C-COOH \\
| \\
NH_2
\end{array}
$$

è suscettibile di facile acilazione ([1]) a freddo col metodo di Schotten-Baumann. Ho quindi ritenuto opportuno iniziare le ricerche studiando i derivati acilici della l.asparagina.

Questi composti

$$
\begin{array}{l}
H \\
| \\
H_2N.OC-CH_2-C-COOH \\
| \\
NH-CO.R
\end{array}
$$

([1]) Cfr. *E. Fischer* e *Koenigs*, Ber. **37**, 4587, 4590; **40**, 2049, 2052; *S. Berlingozzi* e *M. Furia*, questa gazzetta, **56**, 82 (1926). È ovvio ricordare che la acilazione avviene nel gruppo basico $—NH_2$ e non nel gruppo amidico $—CO.NH_2$ il quale non è acilabile nelle ordinarie condizioni.

erano noti in numero assai limitato e, per quanto mi consta, in nessun caso il residuo —CO.R si riferiva ad un acido aromatico. Il potere rotatorio alquanto basso dell'asparagina e dei suoi derivati non è certamente una condizione troppo favorevole per le indagini sul potere rotatorio; ma in compenso le acil-asparagine sono belle sostanze cristalline suscettibili di accurata purificazione, assai stabili, e le loro soluzioni sono completamente incolore. Queste sostanze hanno carattere nettamente acido, decompongono a freddo i carbonati alcalini, e si separano di nuovo inalterate per acidificazione con acidi minerali. Nei comuni solventi si sciolgono in piccola proporzione; per le misure polarimetriche sono perciò state impiegate le soluzioni acquose dei sali potassici ([5]) nelle stesse condizioni per un apprezzamento comparativo dei resultati. Mi riserbo, per altro, di studiare l'impiego di qualche diverso mezzo solvente per il quale si possano completamente escludere azioni secondarie perturbatrici.

In questa nota preliminare riferisco le esperienze relative ad un numero limitato di composti, ripromettendomi un più vasto studio non appena sarò in possesso del materiale necessario. I resultati ottenuti sono riassunti nella seguente tabella:

Composti studiati	P. M.	$[M]_D$	Costante di dissociazione degli acidi relativi ai sostituenti acilici
Anisil-*l*.asparagina	266	+ 40°,2	0,0032
Benzoil-*l*.asparagina	236	+ 36°,2	0 0060
m.Nitrobenzoil-*l* asparagina . .	281	+ 35°,3	0,0345
p.Nitrobenzoil-*l*.asparagina . .	281	+ 30°,8	0,0400
p.Toluensolfonil-*l*.asparagina .	286	+ 19°,5	2.1000
Cloracetil-*l*.asparagina . . .	208,5	+ 9°,8	0,0155

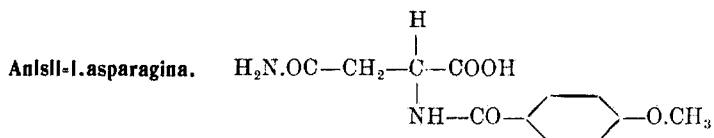
Essi non possono, naturalmente, permettere ancora considerazioni di una qualche generalità; ma fino da questo momento appare sensibile, anche nel gruppo delle acil-asparagine, l'influenza del carattere elettrochimico dei sostituenti. I composti nella tabella sono ordinati secondo il valore decrescente di $[M]_D$. Considerando il valore della costante di dissociazione degli acidi corrispondenti ai radicali sostituenti, si nota cha tale valore cresce nello stesso ordine, fatta eccezione per l'acido

([5]) È noto che il potere rotatorio dell'asparagina, mentre subisce profonda variazione per la presenza di acidi, è assai poco influenzato dalle basi (cfr. specialmente *Becker*, Ber. 14, 1028).

cloracetico. È significativa la differenza sensibile fra i valori di $(M)_D$ delle due nitrobenzoil-asparagine, i quali secondo l'ipotesi di Guye dovrebbero essere invece identici.

Mi auguro di potere estendere quanto prima le ricerche a molte altre acil-asparagine.

Anisil-l.asparagina.

$$H_2N.OC-CH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle NH-CO-C_6H_4-O.CH_3}{C}}-COOH$$

Gr. 5 di asparagina si sciolgono in cc. 34 di NaOH/N e sbattendo energicamente si aggiungono a poco per volta alternativamente gr. 6 di cloruro di anisile in soluzione eterea ed altri 34 cc. di alcali normale. La soluzione acquosa, separata dall'etere e trattata con 34 cc. di HCl/N, dà un precipitato bianco voluminoso costituito da anisil-asparagina impura soprattutto per un po' di acido anisico. Per purificarla si ridiscioglie nella quantità calcolata di alcali normale e si riprecipita con acido cloridrico, previa forte diluizione con acqua, in modo che la separazione del prodotto avvenga molto lentamente. Si trascurano le prime porzioni, che contengono acido anisico, il quale del resto può essere asportato con etere, e si ottiene poi anisil-asparagina pura in scagliette bianche lucenti, fusibili a 190°-191°.

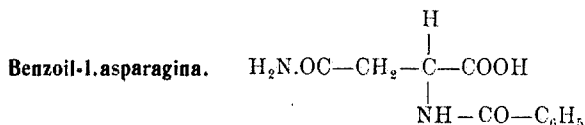
trov. %: N 10,4.
per $C_{12}H_{14}O_5N_2$ calc. : 10,5.

Potere rotatorio. Soluzione acquosa del sale potassico. Temp. 20°.

$$k = 4 \quad ; \quad d = 1{,}026 \quad ; \quad l = 2 \quad ; \quad \alpha = +\ 1^0{,}24$$

$$\text{da cui } [\alpha]_D^{20} = +\ 15^0{,}11.$$

Benzoil-l.asparagina.

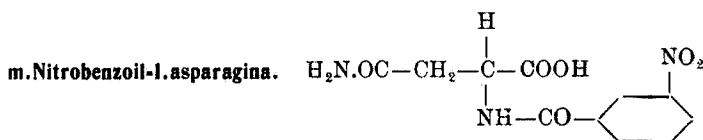
$$H_2N.OC-CH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle NH-CO-C_6H_5}{C}}-COOH$$

Si prepara analogamente al composto precedente partendo da 5 gr. di asparagina e gr. 5 di cloruro di benzoile. La purificazione si effettua sempre per precipitazione frazionata tenendo presente che la benzoil-l.asparagina è meno solubile in acqua che non l'acido benzoico (impu-

rezza) il quale, per soluzioni convenientemente diluite, resta nelle acque madri. Il prodotto puro si presenta in rosette costituite da aghetti minutissimi. P. f. 189°.

trov. %: N 12,2.
per $C_{11}H_{12}O_4N_2$ calc. : 11,9.

Potere rotatorio. Soluzione acquosa del sale potassico. Temp. 20°.

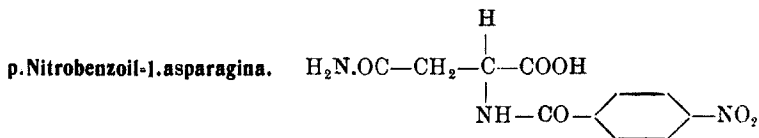
$$k = 4 \;;\; d = 1{,}026 \;;\; l = 2 \;;\; \alpha = +1^{\circ}{,}26$$
$$\text{da cui } [\alpha]_D^{20} = +15^{\circ}{,}35.$$

m.Nitrobenzoil-l.asparagina. $H_2N.OC-CH_2-C(H)(COOH)-NH-CO-C_6H_4-NO_2$ (meta)

Si ottiene partendo da 5 gr. di asparagina e da gr. 6,5 di cloruro di m.nitrobenzoile. Si purifica come il benzoil-derivato precedentemente descritto. Minutissimi cristalli raggruppati a rosette, fusibili a 176°, discretamente solubili in acqua.

trov. %: N 15,0.
per $C_{11}H_{11}O_6N_3$ calc. : 14,9.

Potere rotatorio. Soluzione acquosa del sale potassico. Temp. 20°.

$$k = 4 \;;\; d = 1{,}026 \;;\; l = 2 \;;\; \alpha = +1^{\circ}{,}03$$
$$\text{da cui } [\alpha]_D^{20} = +12^{\circ}{,}55.$$

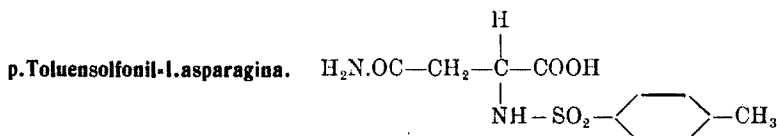
p.Nitrobenzoil-l.asparagina. $H_2N.OC-CH_2-C(H)(COOH)-NH-CO-C_6H_4-NO_2$ (para)

Si prepara come il m.derivato, e si presenta in aghi prismatici bianchi, lunghi qualche centimetro, fusibili a 178°.

trov. %: N 15,2.
per $C_{11}H_{11}O_6N_3$ calc. : 14,9.

Potere rotatorio. Soluzione acquosa del sale potassico. Temp. 20°.

$$k = 4 \;;\; d = 1{,}026 \;;\; l = 2 \;;\; \alpha = +0^{\circ}{,}90$$
$$\text{da cui } [\alpha]_D^{20} = +10^{\circ}{,}96.$$

p.Toluensolfonil-l.asparagina.

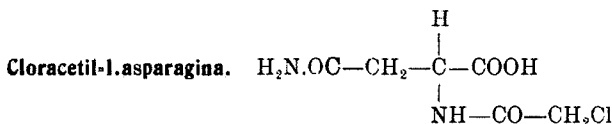
$$H_2N.OC-CH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle NH-SO_2-C_6H_4-CH_3}{C}}-COOH$$

Per la preparazione di questo composto si segue la stessa tecnica: è per altro da osservare che si può usare senza inconvenienti un sensibile eccesso di cloruro di p.toluensolfonile poichè, essendo il corrispondente acido p.toluensolfonico assai solubile in acqua, questo rimane completamente disciolto nelle acque madri quando si precipita la p.toluensolfonil-l.asparagina, la quale in tal modo si separa subito quasi pura. L'impiego dell'eccesso di cloruro acido (2-3 volte la quantità calcolata) è consigliabile perchè aumenta il rendimento in modo notevole. La p.toluensolfonil-l.asparagina pura cristallizza in ciuffi di aghi bianchi sericei fusibili a 175°.

trov. %: N 10,0.
per $C_{11}H_{14}O_5N_2S$ calc. : 9,8.

Potere rotatorio. Soluzione acquosa del sale potassico. Temp. 20°.

$$k = 4 \quad ; \quad d = 1,0252 \quad ; \quad l = 2 \quad ; \quad \alpha = +0°,56$$
$$\text{da cui } [\alpha]_D^{20} = +6°,83.$$

Cloracetil-l.asparagina.

$$H_2N.OC-CH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle NH-CO-CH_2Cl}{C}}-COOH$$

Questa sostanza è stata preparata secondo le indicazioni di Fischer e Koenigs ([6]). Dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua si è ottenuta pura in fini aghi fusibili a 148°-149°.

Potere rotatorio. Soluzione acquosa del sale potassico. Temp. 20°.

$$k = 3,426 \quad ; \quad d = 1,023 \quad ; \quad l = 2 \quad ; \quad \alpha = +0°,33$$
$$\text{da cui } [\alpha]_D^{20} = +4°,71.$$

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

([6]) Ber. 37, 4587.

ODDO Bernardo e MINGOIA Quintino. — Sulla formazione e costituzione dell'aurosolfito sodico.

I sali complessi di oro con anioni monovalenti sono stati, come è noto, studiati da molto tempo; lo stesso però non si può dire dei composti doppi di oro contenenti radicali di acidi polibasici. Tra gli aurocomposti complessi con gli acidi dello zolfo, oltre all'idrosolfito doppio di oro e di sodio, recentemente indicato contro la sifilide (1), ed all'aurosolfato potassico (2), solo il tiosolfato doppio ha richiamato l'attenzione di non pochi per l'azione benefica che esso sembra eserciti contro le affezioni tubercolari. Preparato da Fordos e Gelis fin dal 1845 (3) e ottenuto successivamente con altri metodi (4), è stato ampiamente studiato in questi ultimi anni, per opera principalmente del danese H. Molgaard (5) ed oggi si trova in commercio con nomi diversi, a seconda del laboratorio ove viene preparato: sanocrisina, crisalbina, aurosan, aurocidina, ecc. La sua formola è $Au(S_2O_3)_2Na_3 + 2H_2O$, ed è quella assegnatagli fin da principio da Fordos e Gelis e che trovò conferma in lavori successivi. Ma se nessun dubbio esiste sulla formola dei tiosolfato di oro e di sodio, discordanti sono invece le notizie che si hanno sulla costituzione di un prodotto affine, l'aurosolfito di sodio, al quale, già da qualche tempo, abbiamo rivolta l'attenzione come materiale sperimentale per la chemioterapia della tubercolosi.

Le prime osservazioni sui solfiti d'oro complessi risalgono a E. Himly (6) il quale osservò che trattando una soluzione di cloruro d'oro con solfito sodico, si ottiene un liquido incoloro, che contiene un aurosolfito sodico, e per questo sale, che per altro non fu ottenuto allo stato puro, egli ammise la formula:

$$Na_3Au(SO_3)_2.2H_2O$$

analoga cioè a quella data da Fordos e Gelis all'aurotiosolfato sodico. Successivamente dello stesso argomento si occupò A. Haase (7), ma so-

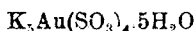
(1) *L. Founier* e *P. Mollaret*, Compt. rend., **181**, 943 (1925). (2) Schottländer, Ann., **217**, 312 (1883). (3) Ann. chim. phys, (3), **13**, 394; Ann., **56**, 252 (1845). (4) *K. L. Mc. Cluskey*, e *L. Eichelberg*, J. Am. Chem. Soc., **48**, 136 (1926). (5) Chemoterapy of tubercolosis, Kjobenlavn, (1924). (6) Ann., **59**, 95 (1846). (7) Über einige Produkte der Einwirkung von schwefliger Säure auf Goldchlorid. Rostok (1849).

pratutto E. Fremy [8], il quale riuscì ad indicare un metodo generale di preparazione dei solfiti d'oro complessi, trattando cioè gli aurati alcalini con soluzione concentrata di bisolfito alcalino.

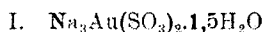
In questo modo precipitano in piccoli cristalli i solfiti doppi, ma una volta separati, e dopo poco tempo, si decompongono con sviluppo di anidride solforosa e separazione di oro metallico. Secondo Fremy l'aurosolfito sodico preparato con tale metodo ha la formola:

$$Na_5Au(SO_3)_4.14H_2O$$

e quello di potassio

$$K_5Au(SO_3)_4.5H_2O$$

Entrambi questi composti sono quindi sali aurici e la loro formola corrisponde a quella dei composti complessi d'oro trivalente con anioni monovalenti; l'acido aurosolforoso è pentabasico. Se si riscaldano le soluzioni alcaline di questi aurosolfiti, il liquido, dapprima giallo, si decolora completamente, ciò che sembra dipendere dalla riduzione dell'oro trivalente in oro monovalente.

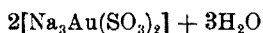
Da queste soluzioni, per raffreddamento, non si riesce però a separare alcun prodotto puro; lasciandole all'aria o evaporandole a b. m., si ha come si è già ricordato, completa decomposizione, con sviluppo di anidride solforosa e separazione di oro metallico. Trattando tuttavia la soluzione di aurosolfito sodico, decolorata per riscaldamento, con un eccesso di alcool, Haase [9] ottenne un precipitato giallo, amorfo, ch'egli considerò come un solfito complesso di oro monovalente e gli assegnò la formola:

$$\text{I.}\quad Na_3Au(SO_3)_2.1,5H_2O$$

In tempo più recente A. Rosenheim, G. Hertzmann e M. Pritze [10], ripetendo la preparazione di questo composto, furono indotti a negare assolutamente l'attendibilità della formula I. perchè le analisi diedero percentuali troppo variabili: quella dell'oro dal 12 al 38 %, quella del sodio dall'11 al 27 %. Evidentemente l'aurosolfito sodico per riscaldamento si trasforma nel corrispondente solfito complesso di oro mono-

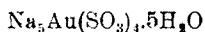
(8) Ann chim. phys., (3), 31, 478 (1850); Ann., 79, 46 (1850). (9) Op. cit.
(10) Zeitscr. für An. Chem., 59, 198 (1908).

valente; ma tale riduzione si effettua in modo incompleto e variabile, a seconda della temperatura e della durata del riscaldamento; sicchè, precipitando poi con alcool, si ottiene un prodotto non puro e del quale non si può perciò stabilire esattamente la composizione. Rosenheim ed ed i suoi collaboratori conclusero quindi che i solfiti complessi contenenti oro monovalente non si possono ottenere allo stato puro; non così i corrispondenti sali aurici, pei quali vennero confermate le formule e le proprietà indicate da Fremy.

Nonostante ciò, qualche trattato pubblicato posteriormente alle ricerche dei suddetti chimici ([11]) indica per l'aurosolfito di sodio la formola I. di Haase raddoppiata e cioè:

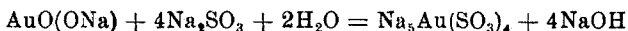
$$2[Na_3Au(SO_3)_2] + 3H_2O$$

Per preparare l'aurosolfito di sodio abbiamo dapprima eseguite delle ricerche preliminari, trattando il cloruro di oro con solfito o bisolfito di sodio; in ogni caso però si è avuta la decomposizione del prodotto, appena formatosi, con separazione di oro e sviluppo di anidride solforosa.

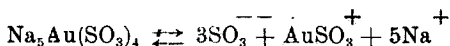
In prove successive abbiamo potuto invece isolare l'aurosolfito sodico aggiungendo una soluzione di aurato sodico (1 molecola) ad una soluzione di solfito sodico (4 molecole) e versando il liquido limpido, giallognolo, in alcool a 95°. Si ottiene in tal modo un abbondante precipitato giallo carico, apparentemente amorfo, che rimane dapprima sospeso nel liquido e che presenta alla luce diretta una magnifica fluorescenza rosa-verde. Il prodotto viene purificato agevolmente sciogliendo in acqua e precipitando con alcool: in questo modo si ottiene l'aurosolfito sodico puro che a differenza di quello preparato da Fremy e da Rosenheim, è stabile all'aria e alla luce. Sul composto puro abbiamo eseguito una serie di determinazioni per stabilirne la costituzione, ed i risultati (determinazioni quantitative dell'acqua di cristallizzazione, dell'oro e dello zolfo sia nel sale idrato che nel sale anidro, determinazioni del peso molecolare col metodo crioscopico e del grado di conducibilità elettrica) ci hanno indotto ad assegnare all'aurosolfito sodico la formola:

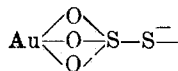
$$Na_5Au(SO_3)_4.5H_2O$$

analoga perciò a quella assegnata da Fremy non al solfito doppio di oro e di sodio, ma a quella del solfito doppio di oro e di potassio. La

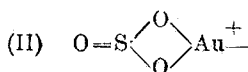
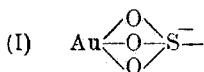
([11]) Gmelin Kraut's. Handbuch der An. Chem., **5, H, 310, Heidelberg (1914).**

reazione che si compie tra aurato e solfito di sodio può quindi essere espressa dalla seguente equazione:

$$AuO(ONa) + 4Na_2SO_3 + 2H_2O = Na_5Au(SO_3)_4 + 4NaOH$$

Dalle ricerche chimico-fisiche eseguite si può inoltre ritenere che in soluzione acquosa molto diluita, l'aurosolfito sodico si scinde in nove ioni, secondo l'equazione:

$$Na_5Au(SO_3)_4 \rightleftarrows 3\overset{--}{SO_3} + \overset{+}{AuSO_3} + 5\overset{+}{Na}$$

Solo tre gruppi SO_3 quindi sono allo stato di ione semplice, mentre l'oro è contenuto in un ione complesso monovalente positivo $—AuSO_3+$. Per l'ione complesso negativo $—AuS_2O_3$, contenuto nella molecola della sanocrisina, H. Mollgaard [12] ha proposto la costituzione:

$$Au\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ —O— \\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix}S—S\overset{-}{—}$$

Non essendo possibile ammettere per l'ione $AuSO_3$, avente carica positiva, una costituzione analoga, quale potrebbe essere la (I), riteniamo verosimile la costituzione (II):

$$\text{(I)}\quad Au\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ —O— \\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix}S\overset{-}{—} \qquad\qquad \text{(II)}\quad O{=}S\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix}Au\overset{+}{—}$$

Com'era prevedibile, l'aurosolfito sodico non dà le comuni reazioni caratteristiche dell'ione $Au^{\cdots}$; solo l'acqua ossigenata, in soluzione alcalina, lo decompone, separando quantitativamente l'oro.

Dall'aurosolfito sodico abbiamo cercato poi di ottenere prodotti di addizione o di sostituzione con alcune basi organiche. Poichè sono in corso ulteriori esperienze, ci riserviamo di comunicare in seguito i risultati ottenuti sia col solfito doppio di oro e di sodio, sia coll'aurotiosolfato sodico.

Di quest'ultimo composto, che noi abbiamo potuto agevolmente preparare mediante lo stesso metodo seguito per ottenere l'aurosolfito sodico, si conoscono in letteratura solo i prodotti di sostituzione con la colina, con l'etilendiammina, col piramidone e con la piperazina [13].

(12) Op. cit., 23. (13) D. R. P., N. 276134 del 6-7-1914; Chem. Zentr., 2, 279 (1914).

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione dell'aurosolfito sodico. — Ad una soluzione acquosa di cloruro d'oro si aggiunge idrato sodico fino a neutralizzazione; intanto si prepara a parte una soluzione acquosa di solfito sodico e si versa in quella di aurato sodico. Si filtra ed al liquidò filtrato, di color giallognolo, si aggiunge alcool a 95°.

Si ottiene così un abbondante precipitato polverulento, di un color giallo che va man mano intensificandosi e che presenta alla luce diretta una magnifica fluorescenza rosa-verde. Si filtra e il precipitato, lavato con alcool, viene asciugato in essicatore a vuoto. Il prodotto ottenuto viene poi purificato sciogliendo in acqua e precipitandolo con alcool.

L'aurosolfito di sodio così preparato si presenta sotto forma polverulenta, di color giallo carico, stabile all'aria e alla luce; non è igroscopico, col riscaldamento si decompone, ma non ha un punto di fusione netto. Discretamente solubile nell'acqua, è insolubile nell'alcool assosoluto, nell'etere e negli altri solventi organici comuni. La sua soluzione acquosa è incolora, ha reazione neutra e nen si altera anche se lasciata per molti giorni all'aria e alla luce; se però l'aurosolfito non è perfettamente puro, la soluzione acquosa si altera, con maggiore o minore rapidità, e si separa quantitativamente l'oro.

Aggiungendo a caldo acqua ossigenata alla soluzione alcalina dell'aurosolfito sodico, si separa istantaneamente l'oro; analoga decomposizione, benchè più moderata, si ha sostituendo all'acqua ossigenata il permanganato di potassio.

Analisi dell'aurosolfito sodico. — I) Le determinazioni quantitative dell'acqua di cristallizzazione, dell'oro ([14]) e dello zolfo hanno dato i seguenti risultati:

a) nel sale idrato:

	trov. %:	H_2O 12,60;	Au 27,07;	S 17,68.
per $Na_5Au(SO_3)_4\ 5H_2O$	calc. :	12,46;	27,19;	17,75.

b) nel sale anidro:

	trov. %:	Au 30,97;	S 20,40.
per $Na_5Au(SO_3)_4$	calc. :	31,07;	20,28.

II) *Determinazione del peso molecolare.* — Venne eseguita col metodo crioscopico adoperando come solvente l'acqua bidistillata; i risultati ottenuti sono i seguenti:

([14]) Per le determinazioni quantitative di oro si è sempre seguito il metodo indicato da *L. Vanino* e *L. Seemann*, Ber., 32, 1968 (1899).

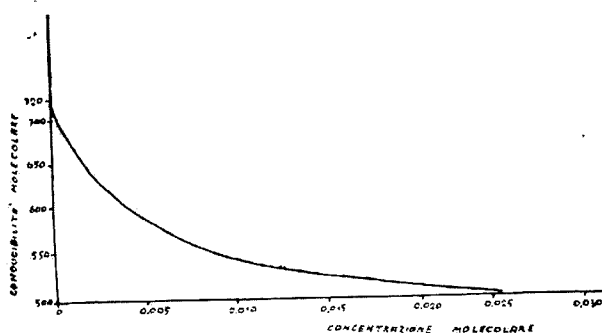
C	Δ	M	N
0,0938	0,022	78,87	8,01
0,1446	0,036	74,30	8,51
0,1888	0,047	74,31	8,51
0,2273	0,058	72,50	8,72
0,2695	0,073	68,29	9,26
0,3102	0,084	68,31	9,25
0,3509	0,102	63,64	9,93

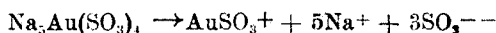
Valore medio di $N = \frac{\text{p. m. calcolato}}{\text{p. m. trovato}} = 8,88$

III) *Determinazione della conducibilità elettrica.* — Questa determinazione venne eseguita in soluzione acquosa a 18°; si ebbero i seguenti risultati:

M	μ	M	μ
0,0255	501	0,0047	594,1
0,0232	503,1	0,0034	611
0,0186	509	0,0020	640,6
0,0140	521	0,0018	644
0,0120	530,4	0,0014	661,2
0,0108	535	0,0011	675,2
0,0077	556	0,00044	698
0,0063	571	0,00021	709,2

in cui M = concentrazione molecolare della soluzione e μ = conducibilità molecolare.

Ne risulta il seguente diagramma:

Per extrapolazione del diagramma, per $\mu = \infty$ si ha un valore di circa 720. La conducibilità di Na^+, a diluzione infinita, è 43,5, quella di $^1/_2$ SO_3^{--} è 69; se il sale si dissocia secondo l'equazione:

$$Na_5Au(SO_3)_4 \rightarrow AuSO_3^+ + 5Na^+ + 3SO_3^{--}$$

avremo per la conducibilità di $AuSO_3$ un valore dato da:

$$720 - (43 \times 5) - (138 \times 3) = 88,5$$

La conducibilità equivalente di $AuSO_3$ risulta quindi alquanto superione a quella dello ione SO_3 di un valore, che può tuttavia giudicarsi possibile.

I risultati perciò delle determinazioni di conducibilità elettrica dànno ragione all'ipotesi che il composto si dissocia in modo conforme all'equazione suesposta.

* * *

Come si era ricordato fin da principio, la preparazione dell'aurosolfito di sodio era stata fatta anche allo scopo di poter studiare — analogamente ad altri preparati di oro — la sua azione contro la tubercolosi.

Tale studio farmacologico e chemioterapico non si può ancora dire completamente finito e sarà oggetto di altre comunicazioni. Tuttavia fin d'ora un punto importante già accertato è che il prodotto si assorbe completamente anche per via ipodermica ed intramuscolare (ricerche di Aldo Patta). Infatti nessuna reazione dell'oro è positiva nel tessuto ove viene iniettato; mentre quando si inietta prodotto non completamente puro, con l'osservazione in vivo, si constata una parziale riduzione del composto. Anche per il fatto dell'assenza di qualsiasi reazione locale dannosa, si può presumere che il preparato possa essere, a differenza di altri, impiegato per via intramuscolare e non soltanto endovenosa.

Ricerche chemioterapiche poi, che saranno pubblicate da Piero Rondoni dell'Università di Milano, hanno provato che il prodotto ha netta azione bactericida rispetto al bacillo di Koch; che esso inibisce lo sviluppo culturale di questo ad alte diluizioni ed offre una larga tollerabilità da parte della cavia normale e tubercolosa; l'azione terapeutica nella tubercolosi sperimentale sembra infine essere modesta ma non del tutto assente.

Anche nell'uomo la tolleranza è ottima per le dosi di 10-20 ctgr. e l'attività terapeutica è in corso di studio.

Pavia. — Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università. Luglio 1927.

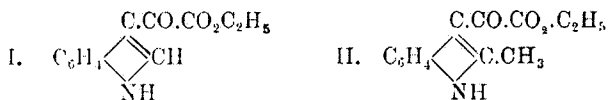
ODDO Bernardo ed ALBANESE Adolfo. — Sintesi per mezzo dei magnesilpirroli. - Serie II. Nota XI: Acidi α e β-chetonici.

La preparazione di acidi chetonici pirrolici fino a qualche anno addietro era limitata al primo termine, l'acido α-chetopirrolo od acido pirrilgliossilico, ottenuto per la prima volta da Ciamician e Dennstedt ([1]), ossidando con permanganato di potassio lo pseudoacetilpirrolo. Successivamente uno di noi ([2]) ebbe occasione di poter constatare che tale acido si forma nell'ossidazione di molti alchilpirrilchetoni, come pure in quella del dipirroile. I rendimenti però sono sempre molto scarsi e fu allora che si pensò di ottenerlo, sotto forma di etere, per sintesi diretta, per azione cioè del cloruro di etilossalile sul magnesilpirrolo.

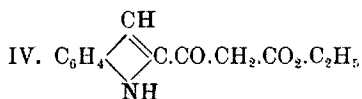
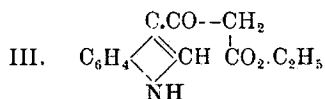
Il metodo diede ottimi risultati non solo per quest'acido α, ma anche per l'omologo superiore, l'acido pirroilacetico, termine nuovo col quale fu possibile ottenere non poche reazioni sintetiche proprie degli acidi β chetonici ([3]).

Era ovvio intanto pensare di estendere tale processo di sintesi di acidi chetonici anche agli indoli dei quali anzi, corrispondentemente al fatto che l'indolilmetilchetone per ossidazione con permanganato di potassio fornisce solo acido acetil o-amidobenzoico ([4]), non era noto nemmeno il termine più semplice, l'indolilgliossilico.

Facendo agire sul magnesilindolo e sul magnesilmetilchetolo il cloruro di etilossalile, ottenemmo anzitutto gli eteri seguenti:

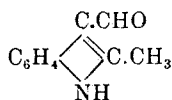
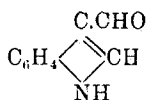
$$\text{I.}\quad C_6H_4\langle\!\begin{array}{c}C.CO.CO_2C_2H_5\\ \diagup\!\!\diagdown\\ \diagdown\!\!\diagup \\ NH\end{array}\!\rangle CH \qquad\qquad \text{II.}\quad C_6H_4\langle\!\begin{array}{c}C.CO.CO_2.C_2H_5\\ \diagup\!\!\diagdown\\ \diagdown\!\!\diagup \\ NH\end{array}\!\rangle C.CH_3$$

e per azione del cloruro di etilmalonile sul magnesilindolo i corrispondenti eteri:

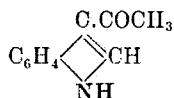
([1]) Questa Gazzetta, **13**, 458 (1883). ([2]) *B. Oddo*, questa Gazzetta, **40**, II, 533 (1910); **41**, I, 248 (1911); **42**, II, 257 (1912). ([3]) *B. Oddo* ed *A. Moschini*, questa Gazzetta, **42**, II, 267 (1912); Arch. farm. e sc. affini, **14**, 277 (1912): *B. Oddo*, ibidem, **50**, II, 258 (1920). ([4]) *P. Jackson*, **14**, 885 (1881).

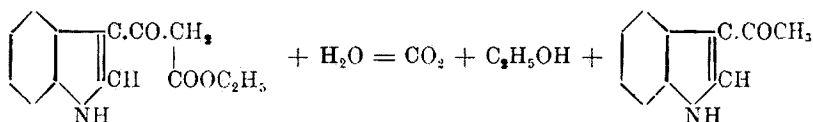
$$\text{III.}\quad C_6H_4\begin{matrix} C.CO{-}{-}CH_2 \\ \diagup\!\!\diagdown\;\; CH \quad | \\ \quad\quad\quad CO_2.C_2H_5 \\ NH \end{matrix} \qquad \text{IV.}\quad C_6H_4\begin{matrix} CH \\ \diagup\!\!\diagdown\; C.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ NH \end{matrix}$$

cioè col gruppo sostituente in α ed in β.

Dagli eteri poi per saponificazione si ebbero gli acidi liberi, prodotti che mostrano tutti con molta nettezza le caratteristiche degli acidi α chetonici e β-chetonici.

E così mentre gli uni si sdoppiano in anidride carbonica e nelle corrispondenti aldeidi, l'aldeide β-indolica e l'aldeide α-metil-β-indolica :

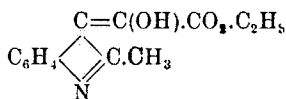
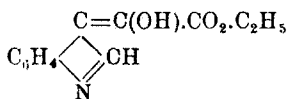
$$C_6H_4\begin{matrix} C.CHO \\ \diagup\!\!\diagdown\; CH \\ NH \end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix} C.CHO \\ \diagup\!\!\diagdown\; C.CH_3 \\ NH \end{matrix}$$

gli altri si decompongono in anidride carbonica e nei chetoni, come si è potuto constatare col termine III, che ci ha fornito il Pr_3-acetilindolo:

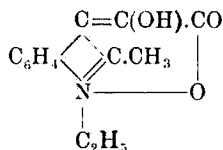
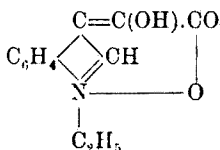
$$C_6H_4\begin{matrix} C.COCH_3 \\ \diagup\!\!\diagdown\; CH \\ NH \end{matrix}$$

A questo stesso chetone si arriva trattando a caldo con alcali diluiti l'etere dell'acido β.chetonico, secondo l'equazione:

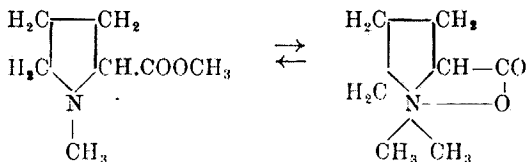
$$C_6H_4\begin{matrix} C.CO.CH_2 \\ \| \quad\quad | \\ CH \quad COOC_2H_5 \\ NH \end{matrix} + H_2O = CO_2 + C_2H_5OH + C_6H_4\begin{matrix} C.COCH_3 \\ \| \\ CH \\ NH \end{matrix}$$

ciò che dimostra ad un tempo che l'attaccco della catena laterale è in posizione β- del nucleo tetrolico. L'etere predetto reagisce poi con la fenilidrazina, la semicarbazide, l'ammoniaca, le aldeidi, l'idrossilammina, ma su queste interessanti reazioni verrà riferito in altro lavoro da uno di noi.

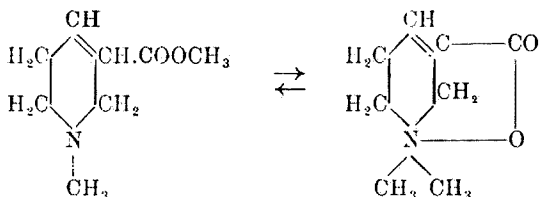
Trattando la soluzione idroalcoolica del prodotto I e II con nitrato di argento ed ammoniaca non si ottengono i derivati argentici all'azoto come richiederebbe la costituzione loro assegnata ; la reazione riesce invece con gli eteri chetonici (form. III e IV), per cui è da supporre

che ai due prodotti possano spettare, in determinate condizioni, le pseudoforme enoliche:

C=C(OH).CO_2.C_2H_5 C=C(OH).CO_2.C_2H_5
C_6H_4 CH C_6H_4 C.CH_3
N N

o verosimilmente quelle di basi ammoniche quaternarie:

C=C(OH).CO C=C(OH).CO
C_6H_4 CH C_6H_4 C.CH_3
N——O N——O
C_2H_5 C_2H_5

così come avviene, come è noto, in alcaloidi, di costituzione del tutto affine, quale la stachidrina della *Stachys tuberifera* Bunge (Labiatae):

H_2C—CH_2 H_2C—CH_2
H_2C CH.$COOCH_3$ $\rightleftarrows$ CH—CO
N H_2C N——O
CH_3 CH_3 CH_3

e l'arecolina della *noce di Betel*:

CH CH
H_2C CH.$COOCH_3$ H_2C C——CO
H_2C CH_2 $\rightleftarrows$ H_2C CH_2
N N——O
CH_3 CH_3 CH_3

Sta nel fatto che le due sostanze mostrano proprietà basiche, per quanto deboli; l'acido cloridrico concentrato le scioglie (più facilmente il prodotto I che il II) e con cloruro d'oro e di platino si ottengono dei precipitati cristallini.

A conferma per ultimo della posizione d'attacco della catena laterale aggiungiamo che mentre il prodotto I e III si riesce a copularli con cloruro di fenildiazonio, ciò non avviene, com'era d'aspettarsi, col prodotto II.

PARTE SPERIMENTALE.

I. — **Etere etilico dell'acido indolilgliossilico** (formula I).

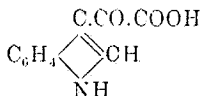
S'impiegarono gr. 6,8 di cloruro di etilossalile, distillato sul momento e si aggiunsero, in soluzione in etere etilico, alla soluzione pure eterea di magnesilindolo (ottenuta da gr. 1,2 di magnesio, gr. 5,5 di bromuro di etile e gr. 5,2 d'indolo). La reazione si svolse con debole sviluppo di calore e formazione di un precipitato giallo, che gradatamente passò al rosso. Si riscaldò a b. m. per due ore e, dopo raffreddamento, si trattò con ghiaccio; si ebbe, assieme ad una parte acquosa, a reazione debolmente acida, e ad una parte eterea, un abbondante residuo solido che non era riuscito a disciogliersi. La parte acquosa filtrata fu neutralizzata con bicarbonato di sodio ed esaurita con altro etere. I vari estratti eterei uniti alla parte eterea primitiva diedero, per concentrazione, un prodotto solido che si mostrò identico al residuo insolubile di cui sopra.

Cristallizzato più volte dell'alcool etilico si presentò in scagliette brillanti a p. f. 186°.

		C	H	N
trov. %	:	65,70 ;	5,30 ;	6,67 ;
per $C_{12}H_{11}O_3N$ calc.	:	66,33 ;	5,10 ;	6,44.

A freddo in alcool etilico è pochissimo solubile; non si scioglie in benzolo, etere di petrolio, benzina; poco solubile in etere etilico, molto in etere acetico ed acetone.

II. — **Acido β-indolilgliossilico** (acido indoilformico).

$$C_6H_4\langle \begin{matrix} C.CO.COOH \\ \| \\ CH \\ NH \end{matrix}$$

Gr. 1,0 di etere etilico dell'acido indoilformico vennero sbattuti in imbuto a rubinetto con 50 cc. d'idrato sodico al 2,5 % fino ad ottenere soluzione completa; il liquido filtrato fu acidificato con acido solforico diluito. Si ottenne un abbondante precipitato di color giallo-oscuro, che raccolto su filtro, lavato, asciugato, fu purificato prima per precipitazione e poi da una miscela di pochissimo alcool e molto benzolo: aghi,

colorati in giallo; punto di fusione 215° con decomposizione, solubilissimi in alcool metilico ed etilico, solubili in etere, pochissimo in benzolo anche a caldo, insolubili in etere e benzina di petrolio.

trov. $^0/_0$: N 7,65;

per $C_{10}H_7O_3N$ calc. : 7,42.

Nelle acque madri della preparazione si potè riscontrare in modo netto la presenza di alcool etilico.

Sali. — Sciogliendo l'acido indolilgliossilico in soluzione acquosa di ammoniaca ed evaporando nel vuoto su acido solforico la soluzione limpida ottenuta si ottiene il sale di ammonio sotto forma di piccoli cristalli, bianchi. Riprendendo con acqua e saggiando con soluzioni saline si ottiene:

Con la soluzione di *nitrato di argento:* precipitato bianco, facilmente alterabile;

con soluzione di *acetato neutro di piombo:* precipitato giallo-citrino;

con soluzione di *solfato di rame:* precipitato verde;

con soluzione di *cloruro ferrico:* precipitato rosso-bruno.

Lo stesso sale d'ammonio non dà nulla con cloruro mercurico, cloruro di bario, nitrato di cobalto, solfato di nichel, di cadmio e di manganese.

Il *sale di piombo*, raccolto, lavato ed asciugato nel vuoto diede all'analisi:

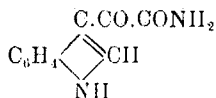
trov. $^0/_0$: Pb 35,62;

per $(C_{10}H_6O_3N)_2Pb$ calc. : 35,62.

Sdoppiamento pirogenico. — Si è già ricordato che l'acido indoilformico è suscettibile di sdoppiarsi in aldeide β-indolica ed anidride carbonica.

Operando su pochi decigrammi di prodotto abbiamo ottenuto nettamente tale sdoppiamento riscaldando l'acido, gradatamente fino al punto di fusione, in tubetto a sviluppo comunicante con acqua di calce. Appena raggiunta la fusione si ha rapido sviluppo di anidride carbonica che si fissa sulla calce. Dal residuo purificato dall'acqua si riescì a prendere il p. di fus., che è di 195°, corrispondente a quello dell'aldeide β-indolica, ed a notare che riduce il liquido di Fehling e la soluzione ammoniacale di nitrato di argento.

Ammide:

```
          C.CO.CONH2
        /\\
  C6H4<    >CH
        \/
         NH
```

Gr. 0,5 dell'etere etilico dell'acido β-indoilformico vennero scaldati in tubo chiuso a 120° per cinque ore con 20 cc. di soluzione satura di ammoniaca in alcool assoluto. Terminato il riscaldamento, si lasciò il contenuto del tubo nel vuoto su acido solforico e paraffina sino a completa evaporazione del liquido. Il residuo purificato dal benzolo si ebbe in cristalli giallo-oscuri a p. f. 248°.

trov. °/₀ : N 15,08 ;

per $C_{10}H_8O_2N_2$ calc. : 14,88.

L'etere etilico dell'acido β indoilformico, in soluzione idroalcoolica, reagisce, come si è già ricordato, con cloruro di fenildiazonio. La copulazione si compie solo se in ambiente alcalino, ma il prodotto non è stabile e si resinifica facilmente.

III. — **Etere etilico dell'acido α metil β-indolilgliossilico** (formula II).

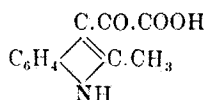
Operando come nel caso precedente si aggiunse il cloruro di etilossalile sul magnesilmetilchetolo agitando per bene e poi lasciando in riposo per circa dodici ore. Si trattò poi il prodotto di reazione, che era colorato in un bel rosso-viola intenso, con ghiaccio; si aggiunse poco bicarbonato sodico per togliere l'acidità del liquido, si separò la parte eterea dall'acquosa e si esaurì questa con altro etere. Tutte le porzioni eteree per concentrazione diedero un abbondante residuo colorato in viola, per il quale, dopo vari tentativi, si trovò vantaggioso di operare la purificazione esaurendolo prima in estrattore Soxlhet. con etere di petrolio, per togliere piccole quantità di α-metilindolo, sfuggite alla reazione e poi di cristallizzarlo più volte da acqua bollente, operando a piccole porzioni, ad evitare, data la poca solubilità, una prolungata ebollizione che avrebbe finito con l'alterarlo. Si ottiene un bel prodotto cristallino, colorato in giallo-canarino, p. di fus. 129°,5.

trov. °/₀ : C 67,25 ; H 5,83 ; N 6,31 ;

per $C_{13}H_{13}O_3N$ calc. : 67,49 ; 5,66 ; 6,06.

L'etere predetto si scioglie in alcool, poco in benzolo, è insolubile in etere ed in benzina di petrolio. Come si è ricordato, non dà nè derivato argentico, nè prodotto di copulazione con cloruro di fenildiazonio. Si scioglie stentatamente in acido cloridrico concentrato.

IV. — **Acido α-metil-β-indolilgliossilico** (acido metilchetoilformico)

$$C_6H_4 \langle \overset{C.CO.COOH}{\diagdown} \rangle C.CH_3 \quad (NH)$$

Si ottenne saponificando l'etere nelle stesse condizioni del termine precedente. Purificato dall'alcool si ha cristallino ed è colorato in giallo-arancione. Fonde a 186° con rapido sviluppo di anidride carbonica a formazione di aldeide α-metil-β-indolica.

È solubile oltre che in alcool, in etere etilico; non si scioglie in benzolo, etere e benzina di petrolio.

La soluzione acquosa del sale d'ammonio, ottenuto come nel caso precedente, non fornisce precipitato con la maggior parte dei sali metallici. Un precipitato verde, che col tempo va abbrunendo, si ottiene col cloruro ferrico, e giallo vivo, che col tempo diventa giallo arancione, col cloruro stannoso.

V. — **Etere etilico dell'acido β-indoilacetico** (formula III).

Per ottenere quest'etere ci è occorso di dovere preparare il cloruro di etilmalonile e siamo stati così indotti a portare una modifica al metodo di U. F. Marguery [5] che, per quanto piccolo, ci ha fornito un migliore rendimento. Abbiamo cioè fatto agire il cloruro di tionile invece che sull'etere monoetilico dell'acido malonico come fa il predetto A., sul malonato etilpotassico che si forma agevolmente per parziale saponificazione dell'etere malonico con idrato potassico in soluzione alcoolica. Gr. 45 di sale etilpotassico vennero posti in un pallone portante un imbutino a rubinetto ed un refrigerante a ricadere, chiuso con valvola ad acido solforico, ed aggiunti a poco a poco di gr. 42,6 di cloruro di tionile, distillato sul momento (quantità teorica gr. 40,5).

La reazione avviene con molto sviluppo di calore ed è bene quindi raffreddare esternamente con acqua e ghiaccio. Terminata l'aggiunta della cloro-anidride si riscaldò a b. m. a 35-40° sino a cessazione dello sviluppo di anidride solforosa. Si ottenne una massa semisolida di colore giallo bruno. Si separò il cloruro di etilmalonile dal KCl formatosi

[5] Bull., 33, 547 (1905).

asportandolo rapidamente ed al riparo dall'umidità con etere anidro. Si distillò l'etere e poi si continuò a distillare a pressione ridotta. Alla pressione di cm. 5,6 si ebbe una porzione, la principale, bollente a 78-80° che da un'analisi di cloro risultò corrispondente al cloruro di etilmalonile. Rendimento del 28 % che è superiore a quello che si ottiene con altri metodi e sopratutto col vecchio metodo di Hoff ([6]), che abbiamo pure provato, fondato sull'azione del pentacloruro di fosforo sull'etilmalonato potassico. Con questo processo ne risulta una massa semisolida, dalla quale non è agevole separare l'ossicloruro di fosforo che viene a formarsi, dal cloruro di etilmalonile e come massimo rendimento non si riesce ad ottenere più del 12 % di etilmalonile clorurato.

Per arrivare all'acido β-indolilacetico, la reazione fra magnesilindolo e cloruro di etilmalonile si fece svolgere come nei casi precedenti. Si ottenne in definitiva un estratto etereo, dal quale per aggiunta di cloruro di calcio per disidratarlo, si ebbe, dopo poco tempo, la precipitazione di una piccola quantità di prodotto di colore giallo arancione che venne opportunamente separata (*prodotto B*). La parte eterea, per concentrazione diede un residuo oleoso, molto denso, di colorito verde scuro che si riuscì a fare solidificare (*prodotto A*), mediante trattamenti fatti a caldo con etere di petrolio (questo porta via un po' d'indolo sfuggito alla reazione).

Prodotto A. — Si purificò del benzolo in presenza di poca benzina di petrolio riscaldando a non più di 78°: cristalli bianchi, che lasciati all'aria diventano un po' giallognoli; p. di fus. 121°. Corrispondono all'etere dell'acido β-indolilacetico.

trov. %: C 67,39; H 5,81; N 5,90;

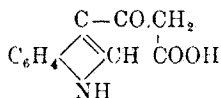
per $C_{13}H_{13}O_3N$ calc. : 67,54; 5,56; 6,14.

Trattato infatti a caldo con idrato alcalino diluito si scinde nettamente secondo l'equazione già riportata, in anidride carbonica, alcool e β-acetilindolo che abbiamo potuto caratterizzare oltre che dal suo punto di fusione che è di 189°, dal suo picrato: cristalli aghiformi rossi che cristallizzati dalla benzina tendono al giallo; rammolliscono a 172° e fondono completamente a 183°.

L'etere dell'acido β-indolilacetico trattato in soluzione alcoolica con nitrato d'argento e pochissima ammoniaca dà un precipitato rosa-pallido che è il suo derivato argentico all'idrogeno immidico.

([6]) Ber., 7, 1572 (1876).

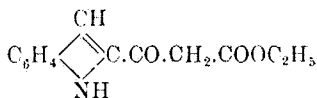
VI. — Acido β-indoilacetico.

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad C-CO.CH_2 \\
C_6H_4\langle\rangle CH \quad COOH \\
\qquad\quad NH
\end{array}
$$

La saponificazione dell'etere corrispondente venne eseguita come al solito con idrato potassico al 2,5 %. Si ottiene l'acido sotto forma di precipitato bianco, insolubile nell'etere etilico. Purificato dall'alcool etilico, in presenza di un po' di etere si ha in bei cristalli aghiformi, fondenti a 192° con rapido sviluppo di anidride carbonica.

trov. %: N 7,15;

per $C_{11}H_9O_3N$ calc. : 6,94.

Prodotto B. — È in piccola quantità e si ottiene in minuti cristalli bianchi purificandolo dall'acqua calda. Fonde a 116° e trattato con idrato alcalino al 2 % ed acidificando poi la soluzione non dà indolo, ma un prodotto a proprietà acide, estrattibile dall'etere, che intorno a 315° fonde con rapido sviluppo di anidride carbonica. La scarsa quantità di prodotto non ci permise di stabilire la natura del prodotto residuale, dopo avvenuta la fusione, ma dai fatti osservati ci sembra che si possa essere autorizzati a ritenere il prodotto B come un isomero del prodotto A e precisamente come l'etere etilico dell'acido α-indoilacetico.

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad CH \\
C_6H_4\langle\rangle C.CO.CH_2.COOC_2H_5 \\
\qquad\quad NH
\end{array}
$$

dal quale per saponificazione si ha l'acido e da questo per riscaldamento l'α-metilchetone.

Anche il colore bianco del prodotto si addice per un α composto; quelli in β essendo, come si è visto, tutti colorati in giallo più o meno carico.

Pavia. — Istituto Chimico-farmaceutico della R. Università. Luglio 1927.

CAMBI L. e DEVOTO G. — Le tensioni di decomposizione degli alogenuri fusi dei metalli alcalini ed alcalino terrosi. - Nota II.

Abbiamo esposto in una Nota precedente (¹) le misure da noi compiute delle tensioni di decomposizione dei cloruri fusi dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi.

Nella stessa Nota accennammo alle discussioni che si erano svolte sui valori delle tensioni predette da parte di diversi AA. (²), soprattutto tendenti ad infirmare i dati di B. Neumann ed allievi (³): ed accennammo pure in quale stridente contrasto questi dati risultavano con le nostre determinazioni.

Noi studiammo la polarizzazione agli elettrodi e dalla discussione dei risultati, deducemmo che le tensioni della polarizzazione stessa erano assai vicine a quelle delle coppie reversibili: *metallo fuso, alogenuro fuso, alogeno alla pressione atmosferica,* alle temperature considerate.

B. Neumann ha determinato i potenziali di decomposizione dai diagrammi intensità-tensione, ma i suoi valori, come accenneremo più innanzi devono essere notevolmente influenzati da fenomeni di depolarizzazione.

Per un esame più completo dell'argomento estendemmo le misure ai bromuri, ioduri e fluoruri alcalini ed alcalino-terrosi. Ricontrollammo in alcuni casi quelle già esposte sui cloruri. Riassumiamo in questa Nota tutti i risultati da noi conseguiti. (Fig. 1).

Adottammo, come abbiamo già avvertito il metodo classico di determinazione della polarizzazione agli elettrodi. Il dispositivo è rappresentato schematicamente dalla fig. 1. In essa è: *A* amperometro; *B* batteria alimentazione; *C* cannocchiale galvanometro; *E* cella di elettrolisi; *G* galvanometro; *I* commutatore rotante; *M* motorino del commutatore; *P* potenziometro; *R* resistenza del circuito alimentatore; *T* pirometro scrivente; *V* voltmetro sul circuito alimentatore.

Abbiamo già accennato che usammo un interruttore derivante dal tipo di quello descritto da M. Knobel (⁴), ma assai perfezionato nei dettagli. La proprietà principale di tale dispositivo consiste nel contatto potenziometrico reso quanto più possibile puntiforme in modo da ottenere costantemente un massimo di polarizzazione. Inol're si ha un

(¹) Giorn. di Chim. Ind. ed Appl., 8, 303 (1926). (²) *Ruff*, Z. El. Ch., **31**, 614 (1925); *Lorenz*, Z. El. Ch., 32, 172 (1926); *Neumann*, Z. El. Ch., 274 (1926). (³) *Neumann* e *Bergve*, Z. El. Ch., **21**, 152 (1915); *Neumann* e *Richter*, Z. El. Ch., **31**, 251 (1925). (⁴) J. Am. Chem. Soc., 46, 2613 (1924).

tempo assai lungo di elettrolisi rispetto a quello di chiusura sul circuito potenziometrico; il rapporto è di **200 : 1**.

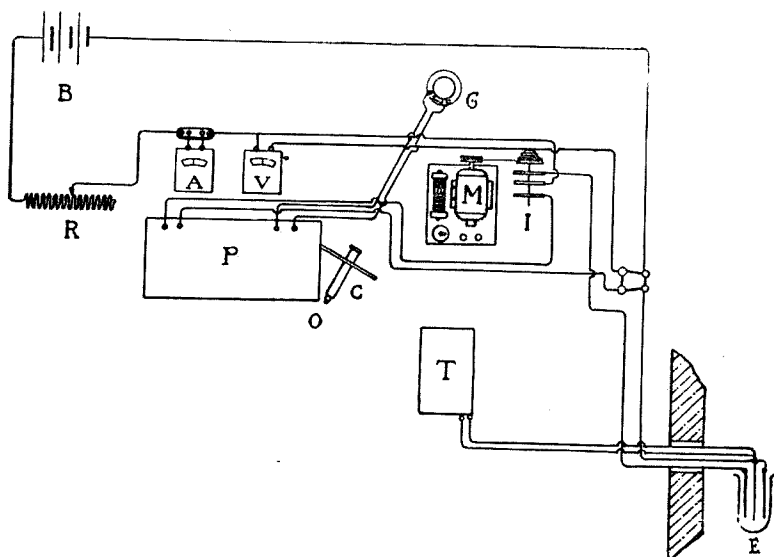



Fig. 1.

L'interruttore è rappresentato dalla fig. 2. In essa è: *A* un disco totalmente in ebanite tranne che in un punto (contatto potenziometrico); *B* è un settore per metà isolante (dalla batteria d'alimentazione); *C* è

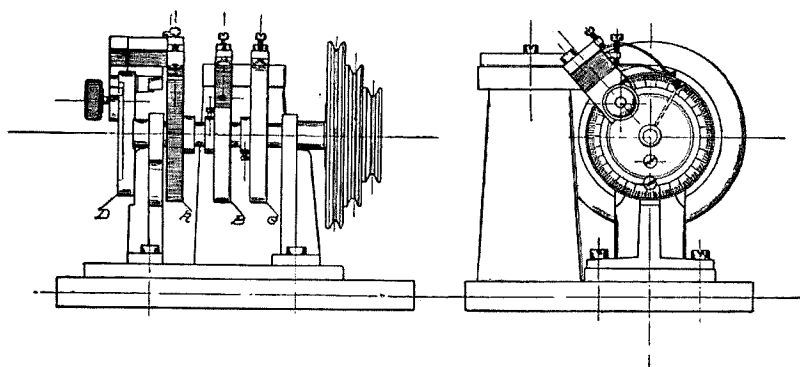



Fig. 2.

un settore completamente metallico (all'anodo). I tre settori fanno massa tra di loro per mezzo di un asse metallico. In *D* vi è in fine un settore graduato sul quale può spostarsi la spazzola del contatto potenziometrico in modo da poter variare l'intervallo di tempo trascorrente tra

l'apertura del circuito d'alimentazione e la chiusura del circuito potenziometrico.

Per gli altri particolari sull'esecuzione delle misure e sulla cella rimandiamo alla nostra Nota precedente.

RISULTATI SPERIMENTALI.

ALOGENURI ALCALINI.

Cloruri. — Indicammo già l'influenza del materiale costituente il catodo. Le seguenti tabelle riassumono i dati della nostra Nota precedente: i valori riportati sono stati dedotti alle temperature indicate per interpolazione grafica dalle numerose determinazioni sperimentali che abbiamo pubblicato.

TABELLA I.

	Catodo	650	700	750	800	850	900	950	1000
NaCl . . .	rame	—	—	—	3.254	3.180	3.107	3.033	2.960
NaCl . . .	ferro	—	—	—	3.200	3.129	3.058	2.987	—
KCl . . .	rame	—	—	—	3.366	3 283	3 200	3.117	3.034
LiCl . . .	rame	3.472	3.414	3.356	3.298	3.242	3.184	—	—

I diagrammi (figure 3 e 4) riportano i dati sperimentali.

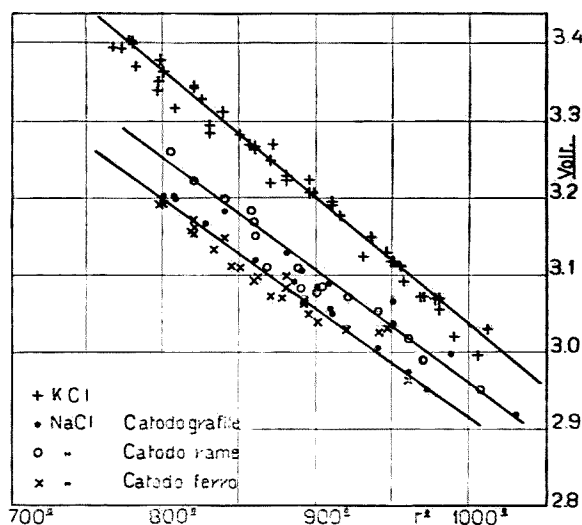



Fig. 3.

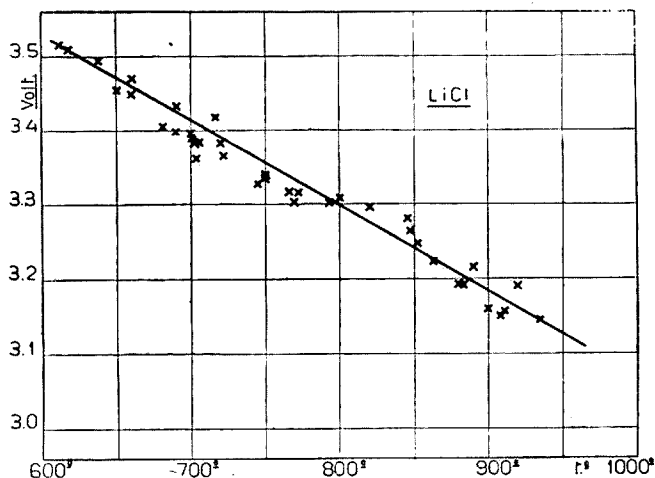



Fig. 4.

Bromuri e ioduri. — Le determinazioni su questi sali non presentarono difficoltà maggiori di quelle dei corrispondenti cloruri: i valori anzi risultarono riproducibili con grande esattezza.

Riportiamo in tabella i dati ottenuti. Costantemente si usarono anodi di grafite 2,5 mm. di diam., catodi di nichel 2,0 mm.

TABELLA II.

	Serie	t°	E	Amp. alim.	Volts alim.
NaBr	I	752	2.916	2.0	—
(fig. 5)	I	763	2.884	2.2	4.7
	I	786	2.858	2.2	4.7
	I	798	2.840	—	—
	I	803	2.826	1.4	3.7
	I	818	2.818	2.6	4.5
	I	870	2.750	1.7	—
	I	905	2.712	2.4	4.5
NaJ	II	655	2.502	0.1	4.0
(fig. 6)	II	658	2.498	1.1	3.7
	II	659	2.484	1.7	3.6
	II	659	2.492	1.8	3.6
	I	661	2.478	1.9	3.5
	II	665	2.470	2.1	3.5
	II	687	2.446	2.15	3 5
	I	692	2.434	2.0	3.4
	II	701	2.424	2.15	3.5
	I	714	2.404	2.0	3.5
	II	716	2.412	2 2	3.5
	I	737	2.376	2.2	3.4
	I	759	2.342	—	—

TABELLA III.

	Serie	t°	E	Amp. alim.	Volts alim.
NaJ . . . . (fig. 6)	I	780	2.308	1.7	3.2
	II	790	2.310	2.5	3.5
	II	799	2 298	2.5	3.5
	II	829	2.254	2.6	3.5
	II	862	2.214	2.8	3.4
	II	880	2.190	2.3	3.2
	I	888	2.184	2.5	3.2
	I	913	2.148	2.7	3.2
	I	918	2.138	1.9	3.0
	I	943	2.094	2.8	3.2
	I	960	2.056	2.8	3.2
	I	968	2.048	2.8	2 2
	I	978	2.024	2.0	3.9
KBr . . . . (fig. 5)	II	736	3.084	0.4	3.9
	I	736	3.074	0.4	3 9
	I	739	3.065	1.02	3.7
	I	740	3.070	—	—
	I	745	3.072	0.8	3.7
	I	746	3.056	1.1	3.7
	I	760	3.038	1.15	3.7
	II	768	3.028	1.2	3.7
	I	768	3.024	1.2	3.7
	I	768	3.020	1.2	3.7
	I	775	3.024	1.0	3.7
	I	795	3.002	1.3	3.7
	I	812	2.568	1.1	3.7
	II	838	2 940	1.1	3.7
	II	859	2.914	1.15	3.7
	I	860	2.886	1.4	3.7
	I	868	2.894	1.2	3.7
	I	870	2.876	1.5	3.7
	II	875	2.886	1 2	3.7
	II	881	2.878	1.3	3.7
	I	899	2 850	1.35	3.7
	II	917	2.824	1.35	3.7
	II	935	2.804	1.4	3.7
	I	935	2.810	1 4	3.7
	II	962	2.764	1.5	3.7
KJ. . . . . (fig. 6)	I	706	2.660	1.6	3.5
	I	741	2.610	1.6	3.5
	I	773	2.564	1.7	—
	I	783	2.561	—	—
	I	804	2.520	2.0	3 6
	I	822	2.502	1.0	3.5
	I	885	2.412	2.1	3.5
	I	916	2.364	2.3	3.4
	I	946	2.322	2.3	3.4
	I	972	2.278	2.4	3.4
	I	1024	2.198	2.6	3.4

Segue TABELLA III.

	Serie	t°	E	Amp. alim.	Volts alim.
LiBr	II	560	3.146	2.9	4.5
	II	591	3.124	2.9	4.5
	I	600	3.118	1.2	4.0
	II	617	3.104	3.0	4.5
	II	642	3.078	3.0	4.5
	I	660	3.064	1.4	3.7
	II	665	3.056	3.0	4.5
	II	697	3.034	2 9	4.5
	II	706	3.036	3.0	4.4
	I	708	3.034	1.4	3.7
	I	726	3.014	1.4	3.7
	I	770	2.980	1.4	3.6
	I	795	2.962	1.45	3.7
	I	825	2.942	1.4	3.6
	I	886	2.890	1.5	3.6
	I	925	2.852	1.4	3.5
	I	972	2 832	1.4	3 5
	I	1013	2 780	1.45	3.5
LiJ	I	461	2 650	1.5	3.9
	I	492	2.638	1.5	3.9
	I	510	2 630	1.6	3.9
	I	530	2.622	1.5	3.9
	I	550	2.612	1.9	4.9

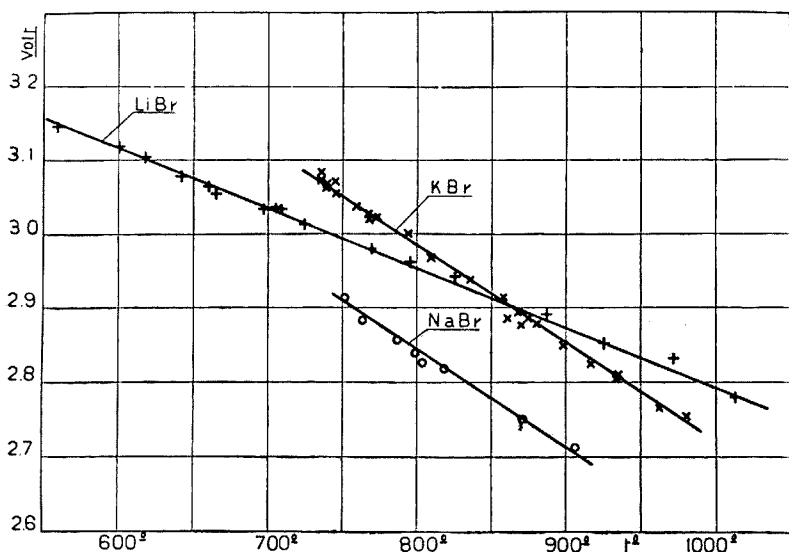



Fig 5.

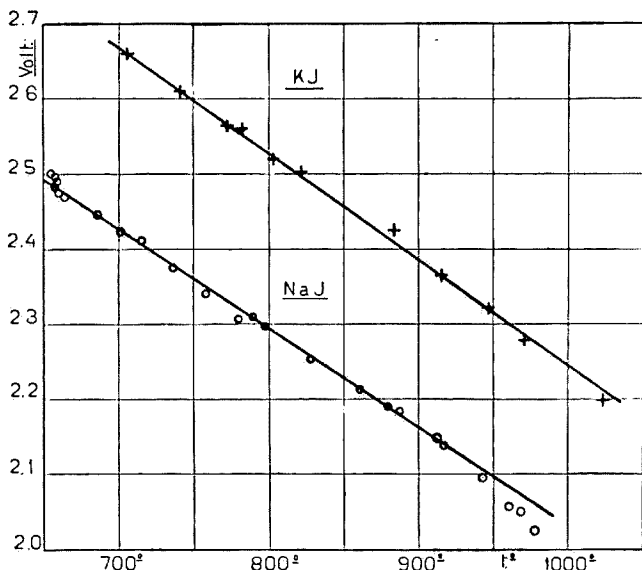



Fig. 6.

ALOGENURI ALCALINO TERROSI.

Cloruri. — Abbiamo esposto nella Nota precedente [5] le difficoltà che incontrammo per la misura delle tensioni dei cloruri dei metalli alcalino-terrosi, particolarmente del bario e dello stronzio. Abbiamo ripetute le determinazioni su tutti i cloruri alcalino-terrosi, variando il materiale del catodo. Il nichel ed il ferro, per le alte temperature cui si opera, hanno dato risultati assai soddisfacenti. I valori ottenuti risultarono riproducibili con sufficiente approssimazione.

Riportiamo qui di seguito i nuovi risultati sperimentali.

[5] In tale nota la Tabella VI, per un errore di trascrizione, è stata scambiata con la serie II della Tabella V. Vedi Errata-Corrige, Gior. Chim. Ind. Appl., 8 (1926).

TABELLA IV.

	Catodo	t°	E	Amp. alim.	Volts alim.
$CaCl_2$	Ni	731	3.432	0.7	6.8
(fig. 7)		742	3.41	1.1	6.4
		748	3.384	1.9	5.8
		757	3.360	2.6	5.3
		770	3.338	2.8	4.8
		780	3.314	5.5	4.5
		804	3.228	5.1	5.4
		816	3.200	5.3	5.3
		830	3.180	5.3	5.3
		857	3.166	4 8	5 4
		884	3.118	5.0	5.3
		888	3 100	5.0	5.4
		910	3.06	5.3	5.3
		953	3.02	5.0	5.3
		970	2.996	5.1	5.2
		995	2.88	5.45	5.3
$SrCl_2$	Fe	880	3.30	3.0	5.4
		890	3.28	3.0	5.4
		898	3 246	2.3	5.5
		910	3.192	3.0	5.4
		915	3.210	3 0	5.4
		915	3.18	2.9	5.4
		935	3.134		—
		940	3 166	2.8	5.4
		955	3.148	3.0	—
		962	3.150	3.0	5.5
		977	3.122	3 0	5.5
$BaCl_2$ . . .	Fe	968	3.468	3.0	5.4
		992	3.188	2.9	5.6
		1015	3.14	3.2	5.6
		1020	3.134	3.5	5.2
		1020	3.154	3.8	5.2
		1030	3.138	3.7	5.3
		1032	3.126	3 5	5.2
	Ni	976	3.192	2.4	5.0
		1018	3.142	2.5	4.8
		1048	3.124	2.8	—
		1060	3.100	—	—
		1062	3.098	—	—
		1070	3 092	2.5	4.9
		1076	3.088	2.5	4.9
		1085	3.078	2.3	5.0

Il diagramma riguardante il cloruro di magnesio si riferisce ai dati da noi già resi noti (fig. 8).

Bromuri e ioduri. — Le determinazioni sui bromuri e ioduri alcalino-terrosi presentarono minori difficoltà di quelle sui cloruri corrispon-

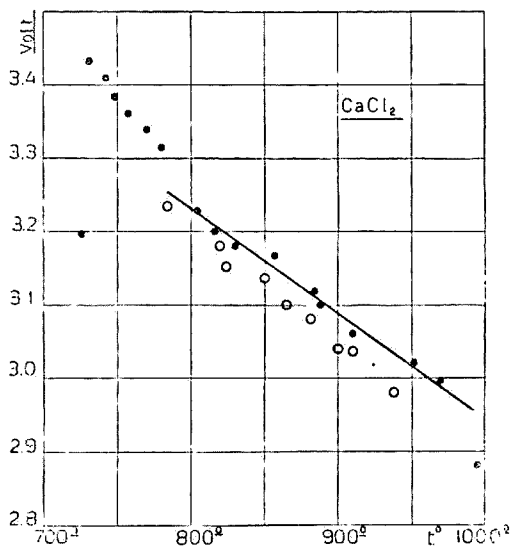



Fig. 7.

denti, per le temperature meno elevate cui si poteva operare, dato il loro più basso punto di fusione.

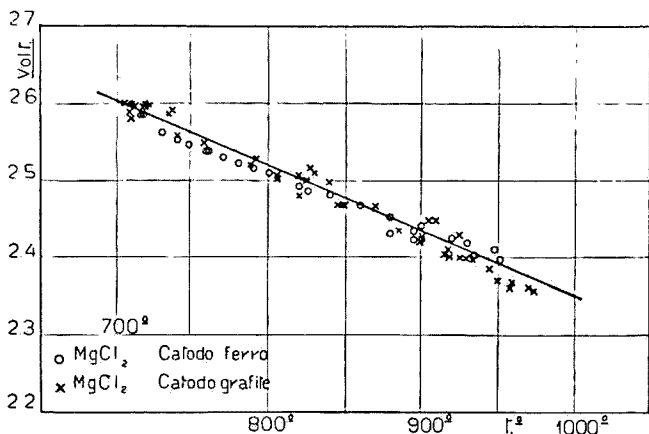



Fig. 8.

La tabella seguente riporta i dati ottenuti: catodo costantemente di nichel.

TABELLA V.

	Serie	t⁰	E	Amp. alim.	Volts alim.
$CaBr_2$ . . . . (fig. 9)	I	730	2.824	2.8	7.2
	I	756	2 810	3.3	6.9
	I	760	2.800	3.4	7.0
	I	789	2.746	3.6	7.0
	I	790	2.758	3.5	6.9
	I	822	2.682	3.4	6.5
	II	828	2.682	3 6	5.8
	II	879	2.586	2.9	7.2
	II	922	2.558	3 0	5.2
	II	968	2.36	—	—
$SrBr_2$ . . . . (fig. 9)	I	598 (6)	3.226	1.45	4.9
	I	611 (6)	3.214	1.6	4 8
	I	618 (6)	3.208	1.6	4.7
	I	628 (6)	3.188	1.6	4.8
	II	637 (6)	3.214	2.2	5.7
	II	640	2.200	3.6	5.2
	II	652	3.178	4.1	5.2
	III	662	3.162	4.2	5.2
	II	670	3.054	4.5	5.2
	II	707	3.016	4.5	5.2
	II	715	3.024	4.1	5.2
	II	729	2.980	1.7	4.0
	II	742	2.960	4.15	5.2
	II	780	2.928	1.8	3.7
	I	784	2.886	2.1	4.4
	I	808	2.852	2.1	4.3
	I	851	2.788	2.0	4.2
	I	898	2.706	2.2	4.2
	I	932	2.630	3.9	5.3
	I	938	2.614	2.2	4.2
	I	950	2.550	2.3	4.2
	I	952	2.542	2.3	4.2
	I	954	2.524	2 2	4.2
	I	960	2.504	2.4	3.2
	I	985	2.490	3.8	5.1
$BaBr_2$		862	2.956	1.2	7.2
		898	2.872	2.2	6.8
		970	2.736	3.9	6.4
BaI_2		659	2.530	0.4	7.1
		724	2.428	1.2	5.7
		760	2.332	1.2	5.8
MgI_2		700	1.586	1.1	7.5
		748	1.536	1.4	7.4
		790	1 508	0.6	7.5
		890	1.472	0.6	7.6

(6) **Letture sotto il punto di congelamento.**

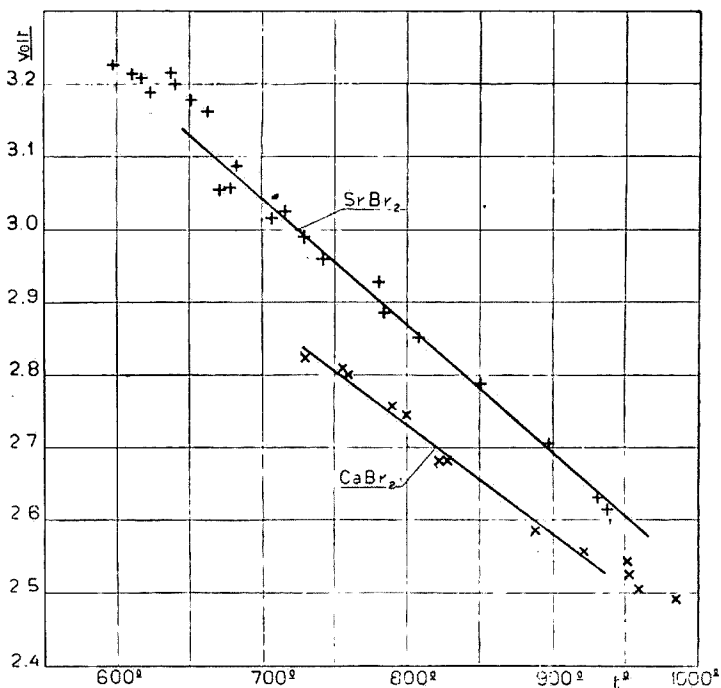



Fig. 9.

La fig. 10 riproduce i risultati ottenuti con i bromuri alcalini ed alcalino-terrosi.

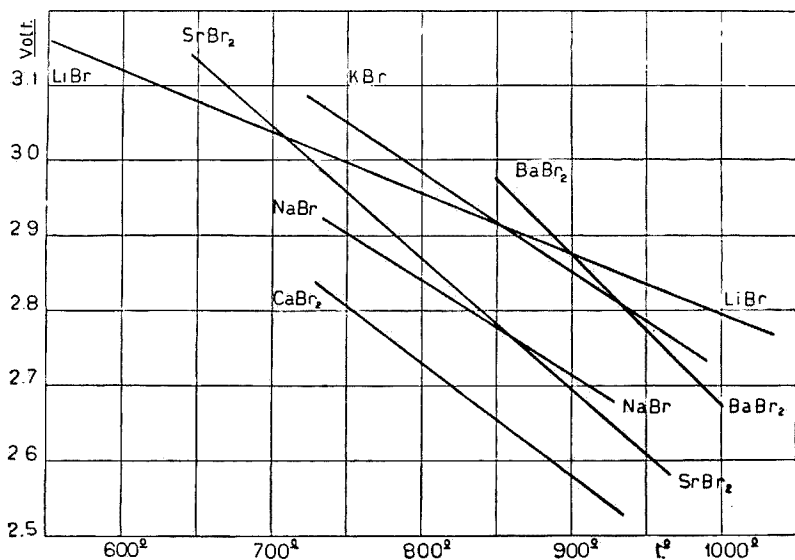



FIG. 10.

La fig. 11 riporta i dati di tutti gli alogenuri da noi esaminati e li pone a confronto.

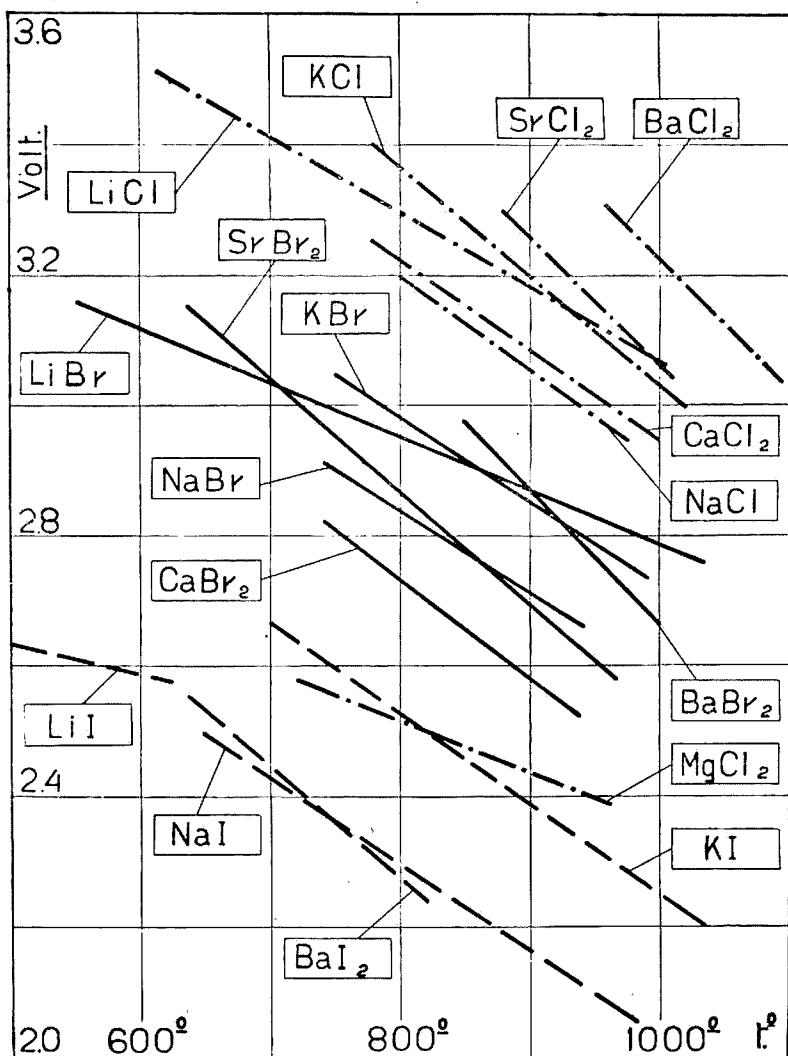



Fig. 11.

FLUORURI ALCALINI ED ALCALINO TERROSI.

Raggruppiamo in quest'unico capitolo le nostre osservazioni sui fluoruri. Sui potenziali di decomposizione dei fluoruri fusi abbiamo

l'unica ricerca di B. Neumann e Richter (7) che particolarmente ha suscitato la vivace polemica cui abbiamo accennato.

Lo studio dei fluoruri offre una particolare difficoltà per il materiale della cella: porcellana e magnesia vengono, come è noto, rapidamente corrose e disgregate. Nel nostro caso non rimaneva che scegliere la grafite, con il difetto della sua conduttività.

Usammo crogiuoli ricavati al tornio da blocchi di grafite Acheson; avevano il diametro di 55 mm. e l'altezza di 100 mm. Nel crogiuolo era immerso l'anodo in grafite e il catodo in grafite, nichel o rame a seconda dei casi. La termocoppia pure immersa nel bagno fuso era protetta, oltrechè dalla guaina in porcellana, da una seconda guaina esterna di grafite. Per le modalità della misura nulla era variato rispetto alle precedenti. Riportiamo ad esempio i dati di qualche serie.

TABELLA VI.

t°	E	Amp. alim.	Volts alim.
LiF: *elettrodi di grafite.*			
855	1 14	3.0	4.0
880	1.12	3.0	4.0
900	1.04	2.4	3.2
900	1.14	—	—
KF: *elettrodi di grafite.*			
885	1.306	0.5	6.1
885	1.318	0.2	6.2
880	1.617	2 0	5.4
KF: *anodo di grafite, catodo di rame.*			
840	1.720	5.5	4.5
858	1.810	6.5	5.8
880	1.972	4.8	5 3
880	2 058	4.3	5.0
904	2.00	3.4	4.3
907	2.004	4.3	5.0
940	1.880	6.0	5.5
957	1.724	4.0	4.5
CaF_2 (30 mol.) + NaF (70 mol.), *elettrodi di grafite*			
863	2.18	0.5	6.1
942	1.684	0.5	—
970	1.76	0.5	6.1

(7) Z. El. Ch., 31, 481 (1925).

I risultati ottenuti indicano l'intervento di imponenti fenomeni di depolarizzazione. Le tensioni dei fluoruri risultano infatti inferiori a quelle dei cloruri e dei bromuri corrispondenti.

La depolarizzazione deve essere dovuta:

1. alla rapida diffusione del metallo in forma di nebbia o di sottosale verso l'anodo: diffusione favorita dalle alte temperature di fusione;

2. alla formazione di ossido del metallo, per azione dell'ossigeno atmosferico, che pure ha azione depolarizzante;

3. infine all'intervento sia pure secondario delle impurità dell'anodo che possono venire attaccate dal fluoro.

Insistiamo sulla depolarizzazione anodica poichè abbiamo potuto constatare la formazione del metallo al catodo.

Le diverse influenze depolarizzanti possono naturalmente manifestarsi con vario grado, a seconda delle condizioni d'esperienza, e ciò spiega la variabilità dei valori osservati.

Discussione dei risultati sperimentali.

1. Il confronto fra le tensioni da noi misurate nelle diverse seri di sali offrirebbe notevole interesse per risalire ai potenziali di ionizzazione dei metalli verso i sali fusi, ma non possediamo per ora dati sperimentali per scindere dette tensioni nei singoli potenziali del metallo e dell'alogeno.

Riportiamo la seguente tabella nella quale sono indicate le differenze delle tensioni di decomposizione a 800° fra gli alogenuri alcalini per i quali abbiamo compiuto più vasta serie di determinazioni.

t = 800°

	V.	Δ
KCl . .	3.37	
LiCl .	3.30	0.07
NaCl. .	3.20	0.10

	V.	Δ
KBr . .	2.98	
LiBr. .	2.95	0.03
NaBr .	2.83	0.12

	V.	Δ
KJ . .	2.53	
LiJ . .	2.48	0.05
NaJ . .	2.30	0.18

t = 800°

	V.	Δ
KCl . .	3.37	
KBr . .	2.98	0.39
KJ . .	2.53	0.45

	V.	Δ
NaCl. .	3.20	
NaBr .	2.83	0.37
NaJ .	2.30	0.53

	V.	Δ
LiCl . .	3.30	
LiBr. .	2.95	0.35
LiJ . .	2.48	0.47

Le variazioni nelle differenze delle tensioni che si osservano passando dai cloruri e bromuri agli ioduri, possono ricondursi alle variazioni dell'affinità dei singoli ioni, passando da un alogenuro all'altro.

2. Accennammo già alle numerose esperienze di B. Neumann e suoi allievi sui sali che ci interessano.

Questi AA., come si disse, determinarono i potenziali di decomposizione risultanti dai diagrammi intensità tensione. Era già ben noto però, dalle ricerche di diversi AA. [8] che in generale, per gli alogenuri dei metalli pesanti, si ottengono col metodo predetto tensioni notevolmente inferiori a quelle misurate direttamente, nelle pile reversibili corrispondenti, che risultano invece vicine ai potenziali di polarizzazione [9]. Anche per il cloruro di calcio, col metodo della polarizzazione, K. Arndt e Willner [10] ottennero valori vicini a quelli della coppia corrispondente che essi costruirono, assai più elevati di quelli dedotti da Neumann e allievi.

I valori di questo A. risultano cioè notevolmente depressi, da 0,2 a 0,7 Volt rispetto ai nostri.

Il metodo seguito da B. Neumann è evidentemente influenzato da forti depolarizzazioni. I valori trovati corrispondono con probabilità ad uno stato di incompleta saturazione dell'alogeno all'anodo, rispetto alla pressione atmosferica.

L'intervento della depolarizzazione è ancora più notevole nei fluoruri. Dai diagrammi di Neumann e Richter [11] si deduce che la tensione, ossia l'energia libera di formazione, si annulla alle temperature che indichiamo nella seguente tabella unitamente a quelle di fusione e di ebollizione dei diversi fluoruri considerati:

Tabella VII.

	p. f.	p. e. [12]	E = O sec Neumann
LiF . . .	842C°	1676C°	1132C°
NaF . . .	990	1695	1062
KF . . .	858	1505	1080
CaF_2 . . .	1378		962
SrF_2 . . .	1260		1005
BaF_2 . . .	1280		1022
MgF_2 . . .	1260		842

[8] Confronta *Lorenz*, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, III Teil: i valori dei potenziali di scarica, ad es. pag. 252 sono assai inferiori a quelli dati per le coppie corrispondenti alle pagg. 203, 209, 218, 226, 227. [9] *Lorenz*, op. cit. [10] Z. El. Ch., 14, 216 (1908). [11] Z. El. Ch., 31, 481 (1925).

Cioè, LiF, ad esempio, che bolle a 1676° indecomposto, già sopra 1132° dovrebbe scindersi nei componenti spontaneamente! MgF_2 che fonde a 1260° si decomporrebbe sopra 842°! È superfluo ogni commento.

Gli stessi AA. hanno reputato poter dedurre il coefficiente $\frac{dE}{dT}$ dalle loro misure e calcolare quindi, per mezzo dell'equazione di Gibbs-Helmholtz, il calore di formazione dei fluoruri. Ma la pretesa concordanza trovata con i dati termochimici è solo apparente: le nuove recenti misure di v. Wartenberg ([13]) hanno dato valori assai più elevati di quelli di Moissan e di De Forcrand. Quindi, anche sotto quest'aspetto, i dati di Neumann appaiono inferiori a quelli delle reali tensioni di decomposizione dei fluoruri.

3. B. Neumann e allievi non si preoccupano soltanto delle tensioni dei sali fusi, intendono anche dedurre da queste i potenziali dei diversi metalli alla temperatura di 18°. Si basano per questo sui coefficienti di temperatura determinati, che essi assumono come costanti per campi di temperatura di 1000°, senza preoccuparsi delle variazioni che possono subire con la temperatura i coefficienti stessi.

Ma a parte questa difficoltà teorica, tutte le deduzioni riposano sulle tensioni determinate ad alta temperatura ed influenzate da notevoli depolarizzazioni, e su coefficienti di temperatura dedotti da solo due o tre letture effettuate per interpolazione fra intervalli di 0,1 Volt, ricavando da risultati a due decimali coefficienti a tre e quattro decimali.

Evidentemente le deduzioni dei predetti AA. sull'energia libera di formazione degli alogenuri, sui loro calori di formazione, sui potenziali dei metalli non hanno alcuna seria base teorica e sperimentale ([14]). Ed infatti i potenziali elettrolitici a 18° risultano assai inferiori a quelli che l'esperienza ha indicato in alcuni casi e la teoria fa prevedere negli altri.

4. Può apparire a prima vista non completamente giustificato l'assumere i valori della polarizzazione come identici, o molto vicini alle tensioni delle coppie reversibili corrispondenti alle temperature considerate.

È ben noto che in soluzione acquosa i valori predetti sono diversi. Ma nei sali fusi praticamente la tensione di tali coppie risulta come

([12]) v. *Wartenberg* e *Schulz*, Z. El. Ch., **27**, 568 (1921). ([13]) v. *Wartenberg*, Z. an. Ch., **151**, 326 (1926). ([14]) *Neumann* e *allievi* trasportano direttamente i dati calcolati per i sali anidri a 18° nella serie dei potenziali normali in soluzione acquosa. L'errore che in tal modo si commette può raggiungere in casi come quelli del calcio e del magnesio parecchi decimi di volt.

valore massimo raggiungibile della polarizzazione. In effetto, alle temperature relativamente elevate cui si opera, l'equilibrio agli elettrodi si stabilisce rapidamente: non sono possibili fenomeni di soprasaturazione all'anodo, come i nostri diagrammi oscillografici del resto chiaramente dimostrano.

In merito alle nostre misure, ricorderemo che R. Lorenz ha affermato che la polarizzazione si mostra dipendente dalle condizioni nelle quali le misure vengono effettuate ([15]). Ciò si osserva in realtà: ma si deve aggiungere che si possono stabilire le condizioni nelle quali si verifica il massimo della polarizzazione: e nel caso nostro tali sono:

a) diaframma di magnesia aderente al catodo; comunicazione con l'elettrolito data da una piccola finestra ([16]);

b) scelta del materiale metallico del catodo; formazione superficiale di leghe che non altera in modo sensibile la polarizzazione e favorisce la persistenza della polarizzazione stessa:

c) forte densità di corrente al catodo: fino a 4 Amp. cm.^{2};

d) lunga durata dell'elettrolisi in confronto del tempo di misura: e ciò per la già accennata costruzione del nostro interruttore.

In queste condizioni osservammo:

a) una notevole indipendenza della polarizzazione di fronte a forti variazioni della densità di corrente: questo però per valori già alti della densità di corrente; la formula di Jahn ([17]) rende ragione del fatto;

b) la costanza nei limiti d'errore dei risultati ottenuti sugli stessi sali, nelle diverse serie di misure, e in molti casi con catodi diversi;

c) la concordanza notevole con i valori previsti dalla teoria per le tensioni di decomposizione e le polarizzazioni da noi misurate.

Calcolo teorico delle tensioni di decomposizione.

Il controllo per via teorica dei valori delle tensioni di decomposizione da noi determinati, può farsi in modo affatto indipendente dai risultati delle misure di tensione. Può essere compiuto con i metodi seguenti:

a) in base all'energia libera di formazione del composto — dedotta attraverso ai potenziali di ionizzazione dei componenti in soluzione acquosa normale, ed al coefficiente di attività del composto in soluzione satura — ed al suo calore di formazione.

([15]) Op. cit, 48. ([16]) Vedi la nostra prima Nota. ([17]) *Lorenz*, op. cit., 34.

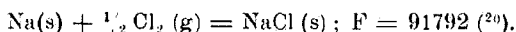
b) in base al calore di formazione e alle entropie dei componenti e dell'alogenuro.

Si hanno già diversi esempi di applicazione del primo metodo ([18]); del secondo vennero illustrate recentemente le vaste applicazioni anche presso questo stesso Istituto ([19]).

L'applicazione di questi procedimenti presenta in generale la difficoltà della mancanza dei valori fondamentali per il calcolo, che si verifica per il maggior numero dei sali da noi considerati. È possibile però in alcuni casi risalire ai valori cercati con sufficiente approssimazione.

Noi riportiamo i calcoli eseguiti per NaCl, come esempio del metodo, giacchè per questo composto e per i suoi componenti sono noti con sufficiente approssimazione tutti i dati necessari.

Calcolo dai potenziali elettrolitici. — È nota l'energia libera di formazione del cloruro sodico. È:

$$Na(s) + \frac{1}{2} Cl_2 (g) = NaCl (s) ; F = 91792$$ ([20]).

In prima approssimazione si può assumere, fino alla temperatura di fusione del sale ($800^0 = 1073$ K), $\Delta C_p = 0$, e, trascurando anche il calore di fusione del sodio, si può scrivere semplicemente:

$$F_T = U_{298} + IT$$

dove I costante.

Per il calore di formazione possiamo assumere due dati: 97690 (Thomsen) e 98510 (Rengade). Con questi valori la costante I risulta rispettivamente: — 19,74 e — 22,51.

Alla temperatura di fusione si ottiene allora:

$$F_{1073} = 76540 \quad e \quad F_{1073} = 74330$$

cioè:

$$\underset{\text{(Thomsen)}}{E_{1073} = 3.313 \text{ V.}} \quad e \quad \underset{\text{(Rengade)}}{E_{1073} = 3.223 \text{ V.}}$$

Tenendo conto invece di tutte le correzioni che introdurremo nel calcolo che segue si ottiene:

([18]) Ad es. *Lewis* e *Randall*, Thermodynamics, 604 (1923). ([19]) *Bozza* e *Devoto*, R.A.L., 5, serie 6, 180 e 287 (1927). ([20]) *Lewis* e *Randall*, cit., 602.

$E_{1073} = 3.290$ V. e $E_{1073} = 3.201$ V.

contro $E_{1073} = 3.25$ V. (catodo di rame),

$E_{1073} = 3.20$ V. (catodo di ferro), trovato.

Calcolo in base alle entropie. — Per l'applicazione dell'equazione generale nota:

$$F_T = U_T - T\Delta S_T$$

occorre conoscere l'entropia dei componenti e del composto a 1073° K e il calore di formazione alla stessa temperatura.

La variazione di entropia della reazione è: $\Delta S_{1073} = 21{,}23$

Questo valore si basa sui dati seguenti:

1. Entropia del sodio:

Dati di Zeidler (21) . . .	S_{371} =	13.82
Entropia di fusione (calore di fusione = 600 cal.) (22) . . .	$S_{f,371}$ =	1.62
Entropia da 371 K a 1073 K in base ad un calore specifico costante = 7.98	S_{371}^{1073} =	8.50
	S_{1073} =	23.94

2. Entropia del cloro ($^1/_2\,Cl_2$):

Dai dati di Eucken (24). . .	S_{298} =	26.1
Oltre 298 K si può assumere (25) $C_p = 3.7 + 0.0005\,T$, cioè. .	S_{298}^{1073} =	5.15
	S_{1073} =	31.25

3. Entropia di NaCl:

Dai dati di Nernst (26) . . .	S_{298} =	17.16
Dai dati di Magnus (27) si può assumere $C_p = 10.87 + 0.00272\,T$	S_{298}^{1073} =	16.80
	S_{1073} =	33.96

II. — Il calore di formazione risulta:

$U_{1073} = 97145$ (Thomsen); $U_{1073} = 97965$ (Rengade).

Infatti:

(21) Z. phys. Ch., **123**, 383 (1926). (22) Iitaka, Science Rep. Tohoku Univ., 8, 99 (1919). (23) Iitaka, cit. (24) Verh. D. phys. Ges., **18**, 4 (1916). (25) *Lewis* e *Randall*, cit., 80. (26) Riportati in Miething Tabellen, Halle (1920). (27) Phys. Z., **14**, 5 (1913).

1. U_{298}^{1073} per il sodio metallico.

Dai dati di Zeidler cit. . . .	$U_{298}^{371} =$	520
Calore di fusione	$U_{f.,71} =$	600
Con il calore specifico 7.98 per il liquido si ha	$U_{298}^{1073} =$	5600
	$U_{298}^{1073} =$	6720

2. U_{298}^{1073} per $1/2\ Cl_2$.

Con la cit. formula di Lewis si ha $U_{298}^{1073} =$ 3135

3. U_{298}^{1073} per NaCl.

Con la citata formola sui dati di Magnus si ha . . . . $U_{298}^{1073} =$ 10400

$$U_{298}^{1073} = 545$$

Si deduce.

$F_{1073} =$ 74355 corrispondente a 3 22 V. (Thomsen)
$F_{1073} =$ 75175 corrispondente a 3.27 V. (Rengade)

in buon accordo con i valori sperimentali da noi ottenuti:

$E_{1073} =$ 3.20 V. catodo di ferro
$E_{1073} =$ 3.25 V. catodo di rame.

Abbiamo eseguito computi analoghi per tutti gli alogenuri da noi studiati, eccettuati i fluoruri per le ragioni indicate. Per il calcolo con le entropie manchiamo in generale dei necessari dati sperimentali, particolarmente per gli alogenuri alcalino terrosi; ma è sempre possibile applicare la formula empirica di Latimer ([28]) che in generale si è mostrata ben fondata in analoghe applicazioni.

I risultati dei calcoli hanno comunque confermato le nostre misure. Dobbiamo cioè concludere che anche per via teorica risulta legittimo assumere i valori massimi delle tensioni di polarizzazione degli alogenuri fusi dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi, quale misura delle tensioni di decomposizione, come del resto si verifica anche per gli alogenuri di diversi metalli pesanti ([29]).

Milano. — Istituto di Chimica industriale della R. Università.

([28]) J. Am. Chem. Soc., **43**, 818 (1921). ([29]) *Lorenz*, cit.

MAZZUCCHELLI ARRIGO. — Nota a proposito del "paradosso ebullioscopico,,.

In una recente pubblicazione [1]. i sigg. Berthoud, Briner e Schidlof, occupandosi del cosidetto paradosso ebullioscopico, per il quale nell'apparecchio di Landsberger e affini, la soluzione viene ad essere riscaldata ad una temperatura superiore a quella del vapore che vi gorgoglia attraverso, rilevano come esso non sia in generale spiegato nei trattati di chimica fisica, e citano, quale sola e incompleta esplicazione a loro nota, quella riportata in un trattato inglese. A questo proposito io desidero di far rilevare come in realtà detto paradosso già si trovi segnalato e giustificato nei miei *Elementi di chimica fisica*, editi nel 1923 a Torino (U. T. E. T.), da cui riporto a pag. 227 quanto segue:

« Il fenomeno, strano a prima vista, che il vapore, che ha la tem-
« peratura T_0 di ebollizione del solvente, valga a scaldare la soluzione
« sino a $T_0 + t$, riesce ovvio a una breve riflessione. Esso, infatti, sa-
« rebbe veramente inesplicabile solo se avvenisse senz'altro compenso,
« perchè allora si realizzerebbe l'assurdo di Clausius, ma in realtà esso
« è accompagnato da una " trasformazione di compenso ,, perchè il va-
« pore si condensa parzialmente in seno alla soluzione, diluendola. E'
« dunque il lavoro osmotico della soluzione che rende possibile il ri-
« scaldamento osservato . . . ».

Come si vede, la funzione del lavoro osmotico quale lavoro compensatore è qui segnalata con frasi praticamente identiche a quelle che trovansi a pag. 586 della nota di detti autori. E così pure le formule, che gli autori successivamente sviluppano, possono già ritrovarsi nel mio trattato a pp. 186-187, dove si dimostra una formola, valevole in prima approssimazione (supponendo cioè che il calore latente di evaporazione sia indipendente dalla temperatura) per la relazione generale fra innalzamento del punto di ebollizione e pressione osmotica. La dimostrazione infatti ha luogo mediante un ciclo di cui le prime tre parti costituiscono quasi una ebullioscopia di Landsberger invertita: evaporare una mole di vapore da una grande quantità di soluzione alla sua temperatura di ebollizione: raffreddare a pressione costante il vapore sino alla temperatura di ebollizione del solvente: liquefarlo a tale temperatura. Ecco infatti le parole del mio libro:

[1] Helvetica chim. Acta, **10**, 585 (1 Ott. 1927).

« Non limitandosi alle soluzioni diluite, una formola generale, che connette l'innalzamento termometrico colla pressione osmotica, può ottenersi mediante il seguente ciclo:

I. Avendo una grande quantità di soluzione (tale che la sua concentrazione non ne resti sensibilmente alterata) alla sua temperatura di ebollizione $T_0 + t$ se ne separa per evaporazione sotto la pressione costante p una gr. molecola di solvente M: il calore latente assorbito sarà lo stesso, *L*, come per il liquido puro, se ammettiamo che il calore di diluizione della soluzione sia nullo, e il lavoro esterno guadagnato sarà al solito $R(T_0 + t)$.

II. Questa gr. molecola di vapore viene raffreddata sotto questa stessa pressione fino a T_0, punto di ebollizione del solvente, il lavoro consumato per la conseguente diminuzione di volume essendo Rt: contemporaneamente si raffredda anche tutta la soluzione rimanente.

III. A questa temperatura il vapore viene liquefatto sotto la stessa pressione, consumandosi il lavoro RT, e il liquido ottenuto è fatto riassorbire dalla soluzione mediante un cilindro con stantuffo semipermeabile, guadagnandosi un lavoro dato dal prodotto della pressione osmotica P_0 alla temperatura T_0 per l'aumento di volume: questo non è altro che il volume occupato dalla gr. molecola di liquido, e se *S* ne è il peso specifico, è dato da M/S in cc., ovvero M/1000 S in litri, unità da noi preferita, per cui il lavoro osmotico ottenuto è M/1000 S:

IV. Infine si riporta a $T_0 + t$ la soluzione così ricostituita, ed il ciclo è chiuso.

Il guadagno totale di lavoro è così:

$$R(T_0+t) - Rt - RT_0 + P_0 \frac{M}{1000\,S} = P_0 \frac{M}{1000\,S}$$

e se ammettiamo che il raffreddamento della soluzione + una mole di solvente allo stato di vapore in II sia compensato dal riscaldamento della soluzione ricostituita in IV (ciò che equivale ad ammettere che il calore specifico del solvente allo stato gassoso o nella soluzione è praticamente lo stesso, ovvero che il calore latente di evaporazione è praticamente costante) si può applicare una nota formola scrivendo:

$$\frac{\text{lavoro guadagnato}}{\text{dislivello di temperatura}} = \frac{Q}{T}, \text{ ossia } \frac{P_0 M}{1000\,S.t} = \frac{L}{T_0 + t},$$

$$\text{o anche } P_0 = \frac{1000\,L\,S\,t}{M(T_0 + t)}$$

ovvero, tenendo conto che è $\frac{L}{M} = l$ (calore latente di 1 gr.):

$$P_0 = \frac{1000\,S\,l\,t}{T_0 + t},$$

espressione generale, che ci dà il valore della pressione osmotica d'una soluzione qualsiasi alla temperatura di ebollizione del solvente T_0 ».

Da questa formula, specializzando, io ottengo quella valevole per le soluzioni diluite (e, per dirla con gli AA., « mediante una via più diretta di quella seguita ordinariamente ») poichè il testo continua:

« E notiamo, per verifica, che se essa è abbastanza diluita perchè possa applicarsi la legge di van't Hoff, scrivendo: $P_0 = RT_0qS/m$ e se quindi si pone approssimativamente T_0 invece di $T_0 + t$ se ne ottiene:

$$\frac{RT_0qS}{m} = \frac{1000\,l\,S\,t}{T_0} \text{ ovvero } \frac{RT_0^2}{1000\,l} \cdot \frac{q}{m} = t \text{ ».}$$

formola, aggiungo qui, ove *q* sono i gr. di soluto per 1000 di solvente ed *m* il suo peso molecolare.

Non mi diffondo più su questo argomento, poichè su esso è annunciata una pubblicazione ulteriore dei sigg. Berthoud, Briner e Schidlof nel *Journ. de chim. phys.* [2], solo rallegrandomi che le mie antiche considerazioni corrispondano così soddisfacentemente a quelle ora esposte dai detti signori.

Pisa. — **Regia Università.**

[2] In via incidentale si può osservare come nel caso (di cui gli AA. promettono il trattamento, a pag. 588 l. c.) del vapore del solvente che gorgoglia in una soluzione satura, potrà aversi uno stato stazionario, prolungabile indefinitamente (a seconda della quantità di solido presente) e di cui perciò si possono perfettamente stabilire le condizioni di sussistenza, ma non, come essi dicono, un vero equilibrio (nel senso della termodinamica classica) a ciò opponendosi la permanente differenza di temperatura fra il vapore del solvente e la soluzione.

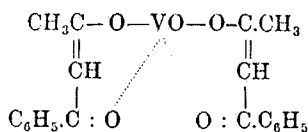
DIRETTORE: Prof. Domenico Marotta

Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia" - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

PARISI E. — Ricerche sul vanadio tetravalente ([1]). **- Nota II. Sul numero di coordinazione del vanadio nei sali complessi di vanadile.**

Per avere qualche indicazione sulla struttura del composto colorato che la solanina forma con alcuni sali del vanadio, ho preparato alcuni composti organici complessi del vanadile.

L'idrato di vanadile rosa (vedasi nota precedente), appena ottenuto venne asciugato fra carta e sciolto in una soluzione alcoolica bollente di benzoilacetone ($C_6H_5.CO.CH_2CO.CH_3$). La soluzione di un bel verde smeraldo per raffreddamento abbandona delle foglioline verdi che, ricristallizzate dall'alcool, forniscono all'analisi i numeri richiesti per il benzoilacetonato di vanadile:

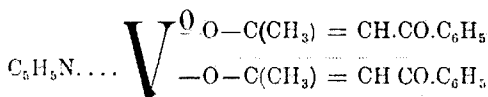
```
 CH3C— O—VO—O-C.CH3
     ||    .·'    ||
     CH   /       CH
     |   /        |
C6H5.C : O    O : C.C6H5
```

Io ho osservato che questa sostanza, già ottenuta da Gilbert Morgan e Webster Moss ([2]) per ossidazione all'aria del corrispondente sale del vanadio trivalente, se viene bagnata con piridina, picolina, piperidina, chinolina, anilina, ecc., si trasforma immediatamente in una massa microcristallina di colore più o meno *giallo.*

La colorazione gialla anormale è dovuta, come può anche provarsi per via crioscopica, alla formazione di composti complessi di addizione che, lasciati all'aria, perdono facilmente la base organica ad essi labilmente legata. Sorge perciò la questione se questa sia direttamente legata all'atomo centrale o non faccia piuttosto parte di una probabile sfera esterna.

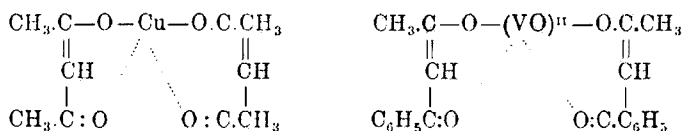
Come ha già messo in rilievo G. A. Barbieri ([3]), a proposito dei suoi vanadiltartrati, bisogna prima di tutto risolvere la questione se nei sali di vanadile come centro della molecole si debba considerare l'atomo V^{IV} o il gruppo $(VO)^{II}$.

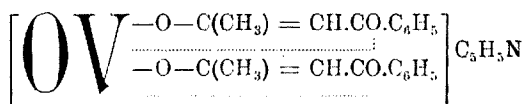
([1]) Questa Gazzetta, Nota I, **56**, II, 843 (1926). ([2]) *G. H. Morgan* e *H. Webster Moss*, J. Chem. Soc, **103**, I, 78 (1913). ([3]) *G. A. Barbieri*, Rend. Accad. Lincei, **23**, II, 50 (1914).

Assumendo come atomo centrale V^{IV}, la base organica può considerarsi direttamente attaccata all'atomo centrale: ed attribuendo all'ossigeno legato al vanadio un solo valore di coordinazione (come di regola ammette Werner) si ha in totale un numero di coordinazione uguale a sei:

$$C_5H_5N \ldots V \begin{matrix} O \\ \end{matrix} \begin{matrix} O-C(CH_3) = CH.CO.C_6H_5 \\ -O-C(CH_3) = CH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

Per conservare ancora eguale a sei il numero di coordinazione per il benzoilacetonato di vanadile, che non contiene piridina, bisogna portare a due il valore di coordinazione dell'ossigeno. Ma questo comodo artificio, come ha fatto rilevare Miolati (4) in casi analoghi, è pochissimo soddisfacente.

Conservando invece come centro della molecola il gruppo $(VO)^{II}$, il valore di coordinazione diviene quattro come per gli acetilacetonati di Cu:

$$\begin{matrix} CH_3.C-O-Cu-O.C.CH_3 \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ CH \qquad\qquad\quad CH \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_3.C:O \qquad O:C.CH_3 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3.C-O-(VO)^{II}-O.C.CH_3 \\ \| \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ CH \qquad\qquad\qquad CH \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5C:O \qquad\quad O:C.C_6H_5 \end{matrix}$$

E nel composto di addizione con le basi organiche si può supporre che queste facciano parte della sfera esterna:

$$\left[OV \begin{matrix} -O-C(CH_3) = CH.CO.C_6H_5 \\ -O-C(CH_3) = CH.CO.C_6H_5 \end{matrix} \right] C_5H_5N$$

analogamente a quanto è stato ammesso, oltre che per l'acetilacetonato di rame (5), per gli acetilacetonati di cobalto e di nichel (6) e per gli acetilacetonati delle terre rare (7).

(4) *A. Miolati* e *U. Alvisi*, Rend. Accad. Lincei, 4, II, 376 (1897). (5) *H. Lej*, Ber., 47, 2948 (1914). (6) *W. Biltz*, Ber., 40, 223 (1914). (7) *A. Werner*, Neuere Anschauung anorg. Chem., III Edizione.

PARTE SPERIMENTALE.

Benzoilacetonato di vanadile: $VO(-O.C(CH_3) = CH.CO.C_6H_5)_2$.

Ho ottenuto questo composto sciogliendo l'idrato di vanadile rosa (vedasi nota precedente), in una soluzione bollente di benzoilacetone in alcool etilico. Il liquido verde intenso, filtrato a caldo, abbandona per raffreddamento delle foglioline verdi solubili nei solventi organici. Ricristallizzate dall'alcool fondono a 215°:

trov. %: C 62,16-61,11 ; H 4.64-4,56.
per $C_{20}H_{18}O_5V$ calc. : 61,69 ; 4,62.

Benzoilacetonato di vanadile e piridina:

$$VO[-OC(CH_3) = CH.CO.C_6H_5]_2C_5H_5N.$$

Si ottiene facilmente bagnando con piridina il benzoilacetonato di vanadile: la sostanza da verde diviene giallo-nocciola e si rapprende in una massa microcristallina che spremuta alla pompa e seccata per qualche ora nel vuoto su acido solforico fonde a 163°:

trov. %: C 63,79-64,62; H 5,12-5,09; N 3,27.
per $C_{25}H_{23}O_5NV$ calc. : 64,10 ; 4,91 ; 2,99.

Il benzoilacetonato di vanadile e piridina lasciato all'aria per molto tempo perde lentamente la piridina e riacquista il colore verde caratteristico della sostanza di partenza.

Nei solventi organici le molecole del composto di addizione restano integre. Infatti dopo di essermi accertato che la piridina nel benzolo dà abbassamenti normali del punto di congelamento, in una provetta per determinazioni crioscopiche contenente gr. 14,578 di una soluzione di piridina in benzolo, ho aggiunto gr. 0,1052 di benzoilacetonato di vanadile (sostanza verde). Il liquido si colora in giallo, ma il punto di congelamento resta inalterato.

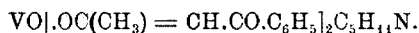
Benzoilacetenato di vanadile e picolina:

$$VO[.OC(CH_3) = CH.C_6H_5]_2C_5H_4NCH_3.$$

Si prepara come il precedente. E' di colore giallo molto chiaro e fonde a 146°:

trov. %: N 3,32.
per $C_{26}H_{25}O_5NV$ calc. : 2,90.

BENZOILACETONATO DI VANADILE E PIPERIDINA:

$$VO[.OC(CH_3) = CH.CO.C_6H_5]_2C_5H_{11}N.$$

Bagnando con piperidina un po' di benzoilacetonato di vanadile si ottiene una massolina di aspetto resinoso solubile in alcool. Facendo cadere la soluzione alcoolica goccia a goccia in acqua e agitando, si separa una sostanza gialla fioccosa che filtrata ed asciugata alla pompa dà all'analisi:

trov. %: N 2,62.
per $C_{25}H_{29}O_5NV$ calc. : 2,95.

Le acque madri, di color caffè e latte, acidificate con qualche goccia di acido acetico, abbandonano il benzoilacetonato di vanadile (verde).

Il *benzoilacetonato di vanadile e chinolina* ed il *benzoilacetonato di vanadile e anilina*, ottenuti con lo stesso metodo, sono rispettivamente di color giallo verde e grigio verde e fondono a 184° il primo e a 212° il secondo.

Bologna. — Laboratorio di Chimica Agraria dell'Istituto Superiore Agrario. Luglio 1927.

LEPETIT R., MAFFEI G. e MAIMERI C. — Basi ottenute dalla p.fenetidina e dalla p.toluidina con formaldeide in soluzione acida.

In una nota precedente, uno di noi ha descritto con Maimeri [1] sommariamente l'azione della formaldeide sul cloridrato di fenetidina e la formazione di quattro cloridrati A. B. C. D. e delle relative basi, di cui solo quella contrassegnata con D. venne identificata e cioè quale « monometilfenetidina ».

Le condizioni in cui operammo furono come prima: aggiunta di formaldeide al 40 % in quantità molecolare ad una soluzione pressochè satura di cloridrato di fenetidina a 60° e dopo breve agitazione, abbandono del liquido a temperatura ordinaria (ca. 18°) per 48 ore.

[1] Rend. Accad. Lincei, (5), 26. 558 (1917).

La soluzione, che assume in alcune ore una colorazione rosso-bruna, lascia depositare lentamente cristalli minutissimi di colore violaceo, la cui quantità aumenta finchè la massa appare violacea, pastosa e completamente rappresa.

Nel precipitato sono contenuti i cloridrati delle nuove basi formatesi meno solubili e nel liquido quelle più solubili, alla cui separazione si procede nel modo seguente:

Separati i cristalli (A) dal liquido (B) si riprendono quelli con molta acqua bollente; se ne scioglie solo una parte, si filtra a caldo e si ottiene così un liquido (C) leggermente colorato e un residuo cristallino (D).

Dal residuo di cloridrato (D), spappolato in acqua e trattato con potassa, si libera una sostanza solida basica, dalla quale l'alcool bollente estrae facilmente una base, che per raffreddamento cristallizza in bei prismi bianchi (E) mentre ne lascia indisciolta un'altra poco solubile e che, ricristallizzata da molto alcool bollente, si ottiene pura in lunghi aghi bianchi e fonde 146-147°. Questa sostanza è facilmente solubile in cloroformio dal quale, per addizione di alcool o etere, riprecipita.

L'analisi elementare della base p. f. = 146-147°, cioè quella il cui cloridrato è pochissimo solubile, diede i seguenti risultati:

		C	H	N
trov. °/₀	:	70,42; 70,55;	6,93; 6,98;	9,32.
per $C_{19}H_{20}O_3N_2$ calc.	:	70,4;	6,2;	8,6.

Peso molecolare in canfora 333,8 (calc. 324).

La sostanza (E) ricristallizzata dall'alcool, dalla ligroina e dal benzolo, si ottiene in prismi incolori dal punto di fusione 132° e si dimostra identica alla base già descritta da F. Reverdin [2] che la ottenne facendo agire dell'acido nitrico sulla metilene-di-p-fenetidina e per la quale lascia indecise le due formole:

		C	H	N
trov. °/₀	:	73,19;	7,07;	9,24; 9,05.
per $C_{19}H_{22}N_2O_2$ calc.	:	73,55;	7,09;	9,03.
» $C_{18}H_{24}O_2N_2$ »	:	72,—;	8,—;	9,33.
» $C_{18}H_{22}O_2N_2$ »	:	72 48;	8,05;	9,39.

Peso mol. in benzolo 297,9 (calc. 310).

La formula $C_{19}H_{22}N_2O_2$ da noi ritenuta esatta, come si vede, differisce non poco da quella supposta da Reverdin. A suffragio dell'esattezza della nostra formola, in confronto a quella di Reverdin, stanno anche i valori delle analisi dello stesso di alcuni derivati e precisamente del nitrato e di un nitrosoderivato. Dal seguente specchio, chiaramente appare come i valori trovati e calcolati corrispondano benissimo per

(2) Helv., 4, 583 (1921).

una formola $C_{19}H_{22}N_2O_2$ e si discostino invece di parecchio dalle formole $C_{18}H_{22}O_2N_2$ ovvero $C_{18}H_{24}O_2N_2$.

	C %	H %	N %
Nitrato di Reverdin			
$C_{18}H_{24}O_2N_2.HNO_3$ calcolato	59,50	6,88	11,57
$C_{18}H_{22}O_2N_2.HNO_3$ »	59,84	6,37	11,63
Trovato da Reverdin per il nitrato	**60,80** **61,02**	**6,61** **6,49**	**11,18** **11,43** **11,45**
Per la nostra formola			
$C_{19}H_{22}N_2O_2.HNO_3$ calcolato	**61,10**	**6,21**	**11,26**
Nitroso derivato di Reverdin			
$C_{18}H_{22}O_4N_4$ calcolato	60,33	6,15	15.64
$C_{18}H_{20}O_4N_4$ »	60,67	5,62	15,73
$C_{18}H_{18}O_4N_4$ »	61,01	5,08	15.82
Trovato da Reverdin per il nitrosoderivato	**61,80**	**5,65**	**15,50**
Per la nostra formola			
$C_{19}H_{20}N_4O_4$ calcolato	**61,93**	**5,47**	**15,22**

Dalle acque madri (C) per semplice raffreddamento, cristallizza un cloridrato incolore in lamine lucenti che, per ripetute cristallizzazioni dall'acqua, si ottiene allo stato di purezza. La base posta in libertà con alcali e ricristallizzata dall'alcool è poi quella che possiede caratteristiche proprietà anestetiche dal p. f. = 140° e già descritta da R. Lepetit e C. Maimeri (loc. cit.) e che costituisce, per quantità, il prodotto principale di tutta la reazione. Dalle esaurienti analisi di R. Lepetit e C. Maimeri è comprovata la formola $C_{18}H_{20}O_2N_2$.

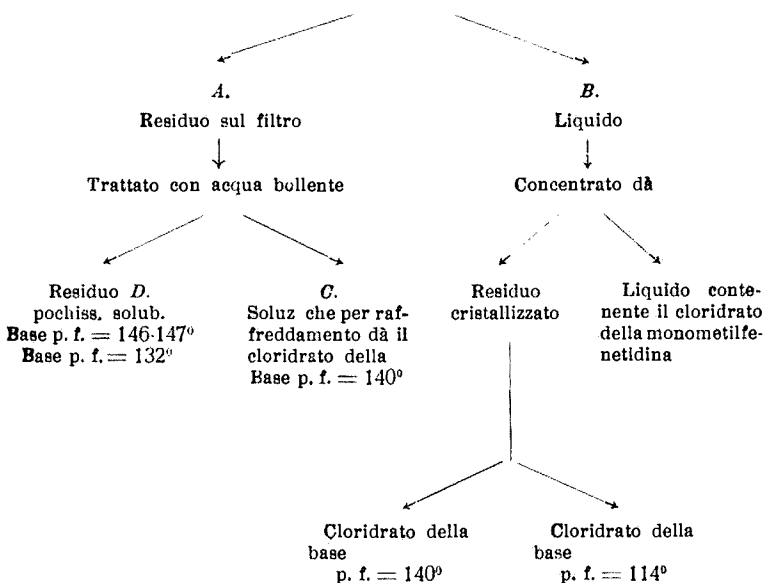
Concentrando e raffreddando le acque madri (B) del miscuglio originale di reazione, si ottiene una cristallizzazione di un miscuglio di cloridrati, l'uno in lamelle, l'altro in aghi sottili, la separazione dei quali riesce facilmente per cristallizzazione frazionata dall'acqua, essendo il secondo più solubile del primo. Quest'ultimo, altro non è che

il cloridrato della base a p. f. = 140°, mentre dal secondo cloridrato con alcali si separa una nuova base che, ricristallizzata dall'alcool metilico e dall'etere acetico si ottiene allo stato di purezza in grossi cristalli prismatici incolori dal p. f. = 114°; i sali di questo composto hanno pure proprietà marcatamente anestetiche e sono di sapore amaro:

trov. %: C 69,44 ; 69,31 ; H 7,22 ; 7,25 ; N 8,71.

per $C_{19}H_{24}N_2O_3$ calc. : 69,51 ; 7,32 ; 8,54.

Da ultimo, alcalinizzando le stesse acque madri (B) dopo la separazione dei suddetti cloridrati anestetici ed estraendo con etere si ottiene, dopo evaporato il solvente, un liquido che distillato nel vuoto passa quasi tutto a 102-104° a 4 mm. di pressione ed è della monometilfenetidina (L. e M. loc. cit.).

Per riassumere, diamo un quadro indicante schematicamente la separazione delle cinque basi.

Di tutte queste basi quella che, sia perchè si forma in quantità preponderante, quanto per le sue proprietà anestetiche, richiamò maggiormente la nostra attenzione, fu quella a punto di fusione 140° e interes-

sante se ne prospettò lo studio approfondito allo scopo di determinarne la formola di costituzione ed in primo se ne prepararono alcuni derivati.

Acetilderivati della base p. f. = 140°.

La base p. f. = 140° si acetila facilmente con cloruro di acetile sciolto in piridina; si ottiene così una sostanza oleosa colorata in giallo paglierino dalla quale, per successivo trattamento con alcool ed etere si possono isolare dei cristalli bianchi che portati allo stato di purezza, fondono a 116-117°.

trov. %: C 68,11; H 7,01; N 8,02.
67,90; 6,90; 7,96.
per $C_{21}H_{26}O_4N_2$ calc. : 68,10; 7,02; 7,56.

Dal risultato delle analisi risulta evidente trattarsi di un diacetilderivato, uno o più altri derivati acetilici potrebbero trovarsi nel prodotto oleoso che resta dopo la separazione del diacetilderivato e che fu ribelle a tutti i nostri tentativi di purificazione e di cristallizzazione. Anche la distillazione nel vuoto catodico non ci condusse a nessun risultato, perchè la sostanza, anche in queste condizioni subiva una profonda decomposizione.

Benzoilderivato della base p. f. = 140°.

Come per il derivato acetilico, anche i benzoilderivati furono preparati con cloruro di benzoile in piridina; dal prodotto di reazione si riesce a separare due sostanze, di cui l'una difficilmente solubile in alcool anche a caldo, si ottiene in cristalli bianchi aghiformi dal p. f. = 180-181°, l'altra che è facilmente solubile in alcool a caldo, cristallizza in bei prismi incolori e fonde a 132-133°.

Benzoilderivato p. f. = 180-181°.

trov. %: C 75,59; H 6,35; N 5,69.
per $C_{31}H_{30}O_4N_2$ calc. : 75.30; 6,10; 5,70.

Benzoilderivato p. f. = 132-133°.

trov. %: C 72,13; 72,37; H 6,41; 6,51; N 6,62; 6,64.
per $C_{26}H_{28}N_2O_4$ calc. : 72,22; 6,48; 6,48.

Metilderivato della base p. f. = 140°.

La metilazione fu fatta seguendo i soliti metodi con solfato di dimetile; il prodotto che si forma, purificato allo stato di cloridrato prima e di base libera poi, si dimostrò identico alla già descritta base p. f. = 114° che si forma nella reazione fra il cloridrato di fenetidina e la formaldeide.

trov. %: C 69,44; 69,31; H 7,22; 7,25; N 8,71.
per $C_{19}H_{24}N_2O_3$ calc. 69,51; 7,32; 8,54.

La formazione di questo metilderivato nella complessa reazione tra l'amina aromatica e la formaldeide è un dato di notevole importanza per la spiegazione dell'andamento della reazione stessa.

Il gruppo metilico infatti non può essersi altrimenti formato che per riduzione della formaldeide a spese della stessa formaldeide; ma siccome durante la reazione non vi è sviluppo di acido carbonico (come si ha nella formazione di metilamina dal cloruro di ammonio e formaldeide) si può ritenere probabile che, la formaldeide che agì da riducente, sia stata ossidata ad un gruppo formico.

Etile ed allilederivato della base p. f. = 140°.

Analogamente al metilederivato abbiamo preparato per studiare l'azione farmacologica, con joduro di etile e con joduro di allile, i rispettivi derivati:

Etile derivato p. f. = 82-83°.

trov. %: C 70,42; H 8,20; N 8,26.
per $C_{20}H_{26}O_3N_2$ calc. : 70,2 ; 7,60; 8,20.

Cloridrato del allilederivato p. f. = 202°.

trov. %: C 63,90; H 6,96; N 7,24.
per $C_{21}H_{27}O_3N_2Cl$ calc. : 64,51; 6,70; 7,17.

L'etile e l'allile derivato si presentano sotto forma di prismi incolori, abbastanza solubili nei soliti solventi organici; i sali hanno pure proprietà anestetiche, però la loro solubilità in acqua non è, come si sperava, di molto superiore a quella del metilederivato.

Ossidazione della base p. f. = 140°.

L'ossidazione della base p. f. = 140° fu fatta in soluzione acquosa bollente in presenza di eccesso di acido solforico con una soluzione doppio normale di permanganato; la decolorazione è istantanea ed il prodotto di ossidazione si separa come precipitato cristallino, incoloro, insolubile.

Ricristallizzandolo dall'alcool, nel quale è pochissimo solubile anche a caldo, lo si ottiene in aghi incolori dal p. f. = 210° si scioglie facilmente in cloroformio; è una sostanza a carattere indifferente.

		C	H	N
	trov. %:	69,63; 69,78;	5,79; 5,87;	9,16; 9,09.
per $C_{18}H_{18}O_3N_2$	calc. :	69,64;	5,84;	9,03.

Dall'analisi risulta che due atomi di H furono sostituiti da un atomo di ossigeno e il carattere indifferente della sostanza induce a ritenere di essere in presenza di un gruppo carbonilico.

Interessante è il fatto che lo stesso prodotto di ossidazione si forma molto facilmente per assorbimento diretto di ossigeno dalla base; mantenendo infatti la base p. f. = 140° fusa e surriscaldata a circa 150° in una corrente d'aria, si osserva un'abbondante formazione di acqua, mentre la massa fusa va man mano riempiendosi di cristalli fino a quasi completa solidificazione.

Con alcool si estrae dal prodotto così ottenuto la base p. f. = 140° rimasta inalterata, mentre indisciolto resta il su descritto prodotto di ossidazione.

Riduzione della base p. f. = 140°.

Il cloridrato della base p. f. = 140° fu ridotto in soluzione di acido acetico riscaldato leggermente con polvere di zinco. Terminata la riduzione si estrae con etere, previa alcalinizzazione, un prodotto nel quale si riuscì ad identificare della p.fenetidina, delle monometil-p.fenetidina ed inoltre a separare una nuova sostanza dal p. f. = 91°. Questo corpo, a carattere spiccatamente basico, cristallizza in begli aghi inco-

lori, facilmente solubili nei soliti solventi organici e forma con acidi minerali sali ben cristallizzati e facilmente solubili in acqua.

trov. %: C 66,88; 66,64; H 8,38; 8,32; N 8,09; 7,89.
per $C_{20}H_{18}O_4N_2$ calc. : 66,70; 7,80; 7,80.

Lo studio di questo prodotto sarà oggetto di nostre future ricerche.

II. - Azione della formaldeide sulla p-toluidina.

Come per la p.fenetidina, la reazione tra la p.toluidina e la formaldeide fu eseguita in soluzione acida e con quantità equimolecolari dei reagenti.

All'aspetto esteriore, il miscuglio di reazione è simile a quello che si ottiene con la p.fenetidina; anche quì si presenta sotto forma di un liquido fortemente colorato in rosso bruno, ripieno di minuti cristalli violacei. La separazione delle varie basi formatesi, riesce in questo caso più agevole, procedendo nel modo seguente:

La parte cristallina, separata dal prodotto di reazione e lavata con acqua calda, è costituita da un unico cloridrato, dal quale con ammoniaca viene liberata una base che, purificata per successive cristallizzazioni dall'alcool, si ottiene subito allo stato di purezza e fonde a 140°. Si presenta sotto forma di lunghi aghi incolori, insolubili in acqua e poco solubili nei soliti solventi organici, eccetto il cloroformio, nel quale si scioglie abbastanza facilmente e riprecipita per diluizione con alcool.

trov. %: C 77,97; 77,73; H 7,14; 7,13; N 11,43; 11,34.
per $C_{17}H_{16}ON_2$ calc. : 77,3 ; 6,0 ; 10,6 .

Peso mol. in canfora 300,5 (calc. 264).

Questa sostanza corrisponde probabilmente alla base p. f. = 146-147° derivante dalla p. fenetidina.

Dalla parte liquida del miscuglio di reazione con carbonato di sodio si precipitano tutte le basi contenute, le quali si separano sotto forma di olio denso, che si estrae con etere. Mediante un forte raffreddamento con miscela frigorifera, la soluzione eterea abbandona dei cristalli che si raccolgono filtrando rapidamente e si lavano con poco etere ben raffreddato. La sostanza così ottenuta, ricristallizzata alcune volte dall'alcool, nel quale si scioglie bene a caldo e poco a freddo, si presenta sotto forma di tavolette esagonali incolori, dal punto di fusione 158°.

Come risulta dalle analisi di R. Lepetit e C. Maimeri ([3]) la formula è $C_{16}H_{16}N_2$ e corrisponde alla base p. f. = 140° ottenuta dalla p.fenetidina

([3]) Rend. Accad. Lincei (5), 26 (1917) alla pag. 562 per questa base fu dato erroneamente il p. f. = 137° invece di 157° che più tardi fu corretto a 158°.

i suoi sali possiedono un sapore marcatamente piccante, che ricorda quello del pepe.

Scacciato l'etere dalla soluzione, dalla quale fu separata la base sopra descritta, rimane un olio denso; sottoposto questo alla distillazione con vapore, dall'acqua di condensazione, si separa una base liquida che, purificata per distillazione nel vuoto, bolle a 6 mm. di pressione a 76° condensandosi in un liquido incolore. Per analogia a quanto già si è riscontrato nei prodotti ottenuti dalla p.fenetidina, si ritenne potesse trattarsi di mono-metil-p.toluidina ed infatti fu identificata come tale per mezzo del suo nitroso derivato p. f. = 53-54°.

La sostanza rimasta indietro dalla distillazione con vapore d'acqua si scioglie in alcool e si tratta con una soluzione alcoolica calda e concentrata di acido ossalico, si forma un ossalato cristallino che purificato per ricristallizzazione dall'alcool e dall'acqua, si ottiene allo stato puro, in prismi incolori che fondono, decomponendosi a 255-259°.

trov. %: C 67,00; H 6,06; N 8,27.

per $C_{17}H_{18}N_2.C_2O_4H_2$ calc. : 67,06; 5,88; 8,24.

La base libera che si ottiene per decomposizione dell'ossalato con alcali, ricristallizzata dall'alcool, si presenta sotto forma di cistalli incolori p. f. = 97-98° abbastanza solubili nei solventi organici un po' anche in acqua calda, cui conferisce una reazione leggermente alcalina al tornasole.

trov. %: C 76,32; H 7,19; N 10,80.

per $C_{17}H_{20}ON_2$ calc. : 76,12; 7,46; 10,45.

Un'altra ed ultima base è contenuta nella soluzione alcoolica dalla quale fu precipitato l'ossalato della base p. f. = 97-98°, si riesce a separarla diluendo quella soluzione alcoolica con molta acqua ed alcalinizzando leggermente con ammoniaca. Si ottiene così un olio che, lavato a più riprese con acqua, si scioglie a caldo in poco acido cloridrico diluito. Dalla soluzione cloridrica, previa decolorazione con carbone animale, si separano per raffreddamento dei cristalli di un cloridrato in aghi incolori, abbastanza solubili in acqua ed insapori; con ammoniaca dalla soluzione acquosa di questo cloridrato si ottiene la base libera che ricristallizzata dall'alcool forma aghi filiformi incolori dal punto di fusione 137-138° insolubili in acqua, solubili nei soliti solventi organici.

trov. %: C 81,68; 81,60; H 7,49; 7,45; N 11,37; 11,46.

per $C_{17}H_{18}N_2$ calc. : 81,6 ; 7,20; 11,23.

Peso mol. in benzolo 238 (calc. 250).

L'analogia dei prodotti ottenuti dalla p.toluidina con quelli della p. fenetidina appare evidente dai risultati delle analisi elementari:

Basi della p-fenetidina	p. f.	Basi della p-toluidina	p. f.
$C_{19}H_{20}O_3N_2$	146-147°	$C_{17}H_{16}ON_2$	140°
$C_{19}H_{22}O_2N_2$	132°	$C_{17}H_{18}N_2$	137-138°
$C_{18}H_{20}O_2N_2$	140°	$C_{16}H_{16}N_2$	158°
$C_{19}H_{24}O_3N_2$	114°	$C_{17}H_{20}ON_2$	97-98°
$C_2H_5.O.C_6H_4$ NH.CH_3 . .	—	$CH_3.C_6H_4.NH.CH_3$ . . .	—

Tale analogia sarebbe confermata ancor di più se veramente il prodotto p. f. = 97 98° si dimostrasse identico al metilderivato della base p. f. = 158°.

Metilazione della base p f. = 158°.

Eseguita la metilazione con solfato di dimetile come fu fatto per la base p. f. = 140° della p.fenetidina, si ottiene in buona resa il metilderivato che effettivamente si dimostròide ntico alla sostanza p. f. = 97-98°.

Lo studio più approfondito sulla genesi e sulla costituzione di queste sostanze e di quelle della p.nitroanilina, formerà materia di successive pubblicazioni.

Milano. — Laboratorio Lepetit-Farmaceutici.

CANNERI G. — Gli idrossilamminomolibdati e i complessi molibdicomolibdici. - Azione dell'idrossilammina sui paramolibdati

La straordinaria attitudine dell'acido molibdico a formare composti con gli acidi deboli oppure con gli ossidi delle basi deboli, porta a considerare la possibilità di ottenere forme di combinazione tra l'anidride molibdica e gli ossidi inferiori ad essa a cominciare dall'idrato $Mo^{V}(OH)_5$ che, come è noto, si comporta come una base molto debole.

Nella letteratura non si rilevano tracce di ricerche indirizzate in questo senso se si eccettuano i risultati frammentari ottenuti da alcuni Autori durante ricerche tendenti ad altro scopo, ma che bastano tuttavia ad indicare la strada per la quale una ricerca sistematica può condurre a risultati di non lieve interesse sui complessi dell'anidride molibdica coi suoi prodotti di riduzione parziale.

V. d. Heide e K. A. Hoffmann (1), una trentina di anni or sono, riscaldando a b. m. una soluzione contenente il paramolibdato di ammonio e cloridrato di idrossilammina ottennero un composto ben cristallizzato di colore rosso cupo la cui composizione rispondeva alla formula:

$$Mo_5O_{14}.(NH_4)_2O.6H_2O.$$

Rammelsberg (2) d'altra parte, molto tempo prima, aveva ottenuto un prodotto, probabilmente analogo, facendo cristallizzare insieme la soluzione del $MoOCl_3$ con quella del molibdato di ammonio.

Inoltre esiste una serie di composti scoperti da Pechard (3) e ripresi in esame successivamente da M. K. Hoffmann (4) che sono da considerarsi dei molibdico-molibdati di una complessità anche maggiore dei precedenti perchè in essi è contenuto dell'acido solforico che, per di più, non è rivelabile con gli ordinari reattivi. Da questi risultati si rivela nettamente manifesta quella tendenza cui accennavo prima della anidride molibdica a combinarsi con i prodotti della sua riduzione parziale. Ma stabilire con esattezza quali siano le forme di combinazione possibili, e la loro natura, non può farsi che attraverso una ricerca sistematica.

(1) Z. anorg. allgem. chem., 12, 277 (1896). (2) Pogg. Ann., 127, 281 (1866).
(3) Compt. Rend., 132, 628 (1901). (4) Diss. Bern., Leipzig (1903).

Questo mi sono proposto di fare e di quello che finora ho potuto rilevare sopra tale ordine di ricerche, riferisco in questa nota.

La riduzione dell'anidride molibdica e dei suoi sali, i molibdati, dipende come è noto, da numerosi fattori in virtù dei quali essa può essere più o meno profonda. Uno dei fattori preponderanti è naturalmente dovuto al riducente scelto la cui azione più o meno brutale porta a differenti risultati. Molti sono i riducenti che agendo sulle soluzioni dei molibdati acidi conducono senz'altro al così detto bleu di molibdeno, il quale rappresenta già un grado di riduzione troppo spinto per lo scopo che mi sono proposto. Occorrono perciò dei riducenti piuttosto blandi che permettano di realizzare uno stato di equilibrio nella soluzione tra Mo^{V} e Mo^{IV}, tale da costituire aggruppamenti stabili.

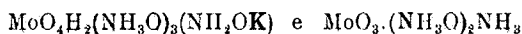
Io ho voluto riprendere le orme di V. d. Heide e Hoffmann ricorcorrendo in un primo tempo all'azione dell'idrossilammina la quale sembra particolarmente adatta ad una molto parziale riduzione del molibdeno anche nelle soluzioni acide dei molibdati.

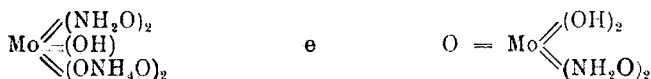
Secondo V. d. Heide e Hoffmann per azione dell'idrossilammina sopra i paramolibdati si ottengono dei liquidi rossi dai quali per riscaldamento si separono delle polveri color arancio.

Continuando il riscaldamento, questa polvere si scioglie con sviluppo di gas e si ottengono liquidi rosso bruni dai quali cristallizza il sale di ammonio sopra riportato.

Gli Autori però non fanno alcun cenno della reazione che ha luogo in un primo tempo tra la idrossilammina e i molibdati, reazione attraverso la quale si perviene ulteriormente alla parziale riduzione del molibdeno.

La reazione tra l'idrossilammina e i molibdati fu presa in esame da Kohlschutter e Hoffmann ([5]) i quali aggiungevano il sale di idrossilammina alla soluzione del molibdato ammonico saturata con carbonato potassico o con ammoniaca. In queste condizioni ottennero rispettivamente i due sali:

$$MoO_4H_2(NH_3O)_3(NH_2OK) \quad e \quad MoO_3.(NH_3O)_2NH_3$$

i quali sarebbero da considerarsi rispettivamente come il sale potassico ed ammonico dei due acidi idrossilamminomolibdici:

$$Mo \begin{cases} (NH_2O)_2 \\ (OH) \\ (ONH_4O)_2 \end{cases} \quad e \quad O = Mo \begin{cases} (OH)_2 \\ (NH_2O)_2 \end{cases}$$

([5]) Lieb. ann., **307**, 314 (1899).

Secondo gli Autori una tale interpretazione verrebbe messa d'accordo col fatto che in condizioni particolari, di fronie alle basi forti, l' idrossilammina si comporterebbe da acido debole capace anche di formare dei sali. In questo senso essa funzionerebbe da acido in soluzione alcalina di fronte all'acido molibdico.

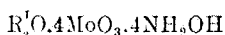
A prescindere dalla interpretazione che si voglia dare a tali composti è evidente che, nelle condizioni indicate dagli Autori, si faceva agire l' idrossilammina sopra le soluzioni alcaline dei molibdati orto poichè, com' è noto, saturando con alcali qualsiasi molibdato acido si perviene al sale orto. Io ho fatto agire l' idrossilammlna sui paramolibdati e, come vedremo, i risultati che si ottengono sono alquanto differenti da quelli ottenuti da Kohlschütter ed Hoffmann. Questa differenza nei composti che si formano, per le diverse condizioni di esperienza. è più che naturale quando si consideri la differente natura dei composti del molibdeno sui quali si fa agire l' idrossilammina.

Se alle soluzioni diluite dei paramolibdati si addiziona idrossilammina non si ottiene alcun precipitato, ma il liquido limpido si colora in rosso e per raffreddamento si separano da esso sostanze microcristalline di color giallo. Se si riscalda il tutto ulteriormente si inizia il processo di decomposizione che si manifesta con sviluppo di gas e con la riduzione del molibdeno. Il liquido diventa sempre più scuro fino a che, se l'idrossilammina è in eccesso, il processo di riduzione si spinge fino alla formazione del bleu di molibdeno.

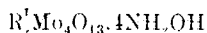
È dunque attraverso la comparsa di un composto intermedio tra l' idrossilammina e il molibdato che si perviene, previa decomposizione di esso, ad uno stato di parziale riduzione del molibdeno che determina la formazione dei molibdico-molibdati·

Questi sali microcristallini di color giallo non contengono la benchè minima parte di molibdeno ridotto. La loro soluzione non dà affatto le reazioni del molibdebo pentavalente nè tanto meno di gradi di minore ossidazione di esso. Anche l'analisi quantitativa della idrossilammina col metodo di Raschig ([6]) fornisce risultati che sono in buon accorao col valore dell'idrossilammina ottenuto mediante le misure dell'azoto dalla combustione.

La composizione centesimale conduce alla formula bruta:

$$R^{I}_{2}O.4MoO_{3}.4NH_{2}OH$$

([6]) Ann. di chem. u. Pharm., **241**, 190.

nella quale 4 molecole di idrossilammina sono combinate con 4 di anidride molibdica. Se però la formula si scrive nel modo seguente:

$$R^I_2Mo_4O_{13}.4NH_2OH$$

si vede che 4 molecole di idrossilammina sono combinate con una molecole di metamolibdato alcalino.

Kohlschütter ed Hoffmann hanno attribuito una funzione acida alla idrossilammina contenuta nei loro sali anche perchè, nell'ipotesi che essa entrasse come base in concorrenza al metallo alcalino a salificare la basicità dell'acido molibdico, non si sarebbe potuto spiegare il rapporto anormale tra la base e l'acido. Anche per i composti da me ottenuti si presenta la necessità di dover escludere che l' idrossilammina concorra con il metallo alcalino a neutralizzare la basicità dell'acido molibdico perchè questo rapporto viene ad essere anche in questo caso anormale dato che l' idrossilammina agisce sopra i paramolibdati.

In tali condizioni, cioè in ambiente leggermente acido, non è più possibile attribuire alla idrossilammina quella funzione che logicamente le hanno attribuito Kohlschütter e Hoffmann in ambiente alcalino.

È tutt'altro che facile perciò rendersi conto della struttura di composti di questo genere. Se non si vuole ammettere che si tratti di composti di addizione, cioè di complessità relativamente debole tra il molibdato acido e l'idrossilammina, è forse nella presenza dell'ossidrile di questa base debole da ricercarsi la facoltà di esplicare quelle forze di coordinazione che legano mediante legami secondari le molecole di essa ai radicali dell'acido molibdico. Oltre i numerosi casi di complessi nei quali un certo numero di molecole di idrossilammina sono legate per valenza secondaria ad atomi metallici, quali i sali di tetraidrossilamminplatino che Werner pone a fianco dei sali di tetramminplatino, esistono oggi ricerche molto estese ([7]) che mettono chiaramente in luce i poteri coordinativi dei gruppi ossidridici di fronte agli ossidi dei metalli del gruppo del molibdeno.

Comunque si vogliano considerare questi sali presentano un campo molto ristretto di stabilità specialmente per rapporto alla temperatura.

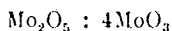
Se il liquido rosso cui questi sali dànno origine viene riscaldato, va man mano imbrunendo mentre si sviluppa del gas. La decomposi-

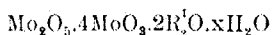
([7]) *Rehilen*, Z. anorg. allgenn. chem., 123, 173 (1922); 124, 275 (1922); 132, 54 (1923); *L. Fernandes*, Rend. Acc. Lincei, 34, I, 439 (1925); questa Gazzetta, 55, 424 (1924); 56, 416 (1926).

zione decorre in breve tempo fino alla completa demoliziene dell'edificio molecolare in base alla quale si distrugge completamente l'idrossilammina presente con una conseguente condensazione dell'acido molibdico dovuta all'arricchimento in acidità della soluzione, è una riduzione parziale del molibdeno.

Quando lo sviluppo gassoso è cessato, la soluzione è colorata in marrone scuro per trasparenza, piceo per riflessione. Questo liquido è abbastanza stabile se fuori del contatto dell'aria. Fatto cristallizzare in essiccatore a vuoto, lascia deporre sostanze ben cristallizzate di color rosso scuro, sostanze cristalline che si sciolgono facilmente nell'acqua con colore giallo-arancio. Precipitano l'argento metallico delle soluzioni ammoniacali dei suoi sali. Riducono i sali ferrici a ferrosi. Con solfocianuro alcalino in soluzione acida, dànno luogo ad una intensa colorazione rossa, reazione, com'è noto, caratteristica del molibdeno pentavalente.

L'analisi quantitativa per rapporto alla quantità di permanganato ridotto e alla quantità di iodio consumato indica infatti che nella molecola di questi sali esiste del molibdeno pentavalente e precisamente il rapporto tra molibdeno pentavalente ed esavalente e:

$$Mo_2O_5 : 4MoO_3$$

La formula bruta generale dei sali che ho potuto preparare nelle particolari condizioni indicate nella parte seconda di questa nota è perciò:

$$Mo_2O_5.4MoO_3.2R^I_2O.xH_2O$$

dove $R^I = NH_4 - K - Na$.

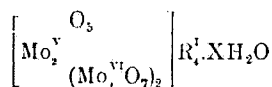
Quanto alla loro costituzione, volendo fare delle ipotesi, si può ammettere che al molibdeno pentavalente spetti il potere coordinativo, sebbene la complessità di questi sali sembri piuttosto relativa dato che nella soluzione acquosa l'edificio molecolare risulta pressochè demolito. Volendo attribuire all'idrato $Mo(OH)_5$ debolissime psoprietà acide, o per lo meno il carattere anfotero, potrebbe sorgere il dubbio che la natura di questi sali sia analoga a quella dei polimolibdati ove il potere coordinativo spetta alla molecola dell'idrogeno. In questo senso essi potrebbero essere riguardati anche come eteropolimolibdati dove l'eterogenità dei radicali sarebbe dovuta alla valenza del molibdeno. In tal caso oltre il carattere acido che è effettivamente manifesto (la soluzione di questi sali reagisce acida) dovrebbero contenere dell'acqua costitutiva che si

rileva abbastanza facilmente nei veri e propri acquati, dalla curva di disidratazione. Ma nel caso nostro detta curva non presenta le caratteristiche delle molecole di acqua legate in modo differente nel composto.

Ma la più grave obbiezione è forse quella della necessità di attribuire un carattere anfotero all' idrato di molibdeno pentavalente, proprietà che non è stata finora riscontrata, onde poter immaginare che i suoi radicali ossigenati vengano coordinati come radicali acidi dall'aggruppamento H_2.

Mi sembra perciò più logico considerare questi composti come oxo composti secondo la classificazione di Werner. Dove cioè è il molibdeno pentavalente che funziona da atomo centrale; ad esso sarebbero legati cinque atomi di ossigeno e due radicali bivalenti Mo_2O_7.

Sarebbero perciò, secondo la nomenclatura dello stesso Werner, dei molibdico-penta oxomolibdati la cui formula generale costitutiva verrebbe ad essere:

$$\left[Mo_2^{V} \begin{matrix} O_5 \\ (Mo_2^{VI}O_7)_2 \end{matrix} \right] R_4^{I}.XH_2O$$

PARTE SPERIMENTALE.

Idrossilammin-molibdati.

La reazione tra i molibdati alcalini si faceva avvenire aggiungendo alla soluzione calda del molibdato il cloridrato di idrossilammina sciolto in acqua. Il liquido rosso ottenuto era lasciato raffreddare a b. m. I sali separati erano spremuti alla pompa, lavati prima con acqua poi con alcool e infine con etere per allontanare l'alcool.

L'analisi era eseguita nel modo seguente: un campione del sale veniva calcinato in crogiuolo di porcellana fino a peso costante a piccola fiamma. Nei sali di ammonio si otteneva un residuo che forniva senz'altro il contenuto di acido molibdico nel sale; nel caso degli altri sali il residuo era costituito dalla somma dell'acido molibdico più la base fissa. In quest'ultimo caso questo residuo era sciolto in acqua con l'aggiunta della quantità strettamente necessaria di carbonato alcalino e, dopo aver acidificato con acido cloridrico, si precipitava con idrogeno solforato il solfuro di molibdeno col metodo di Chilesotti. Il solfuro di molibdeno era calcinato ad ossido. Dalla differenza tra il peso dell'ossido e il peso del residuo si poteva conoscere il contenuto d'a-

cido molibdico e della base fissa dei sali. L' idrossilammina era determinata su campione a parte valumetricamente con il metodo di Raschig e mediante la misura dell'azoto dalla combustione. Anche l'acqua era determinata su campione a parte in essiccatore a vuoto su anidride fosforica.

Tetraidrossilammin-molibdato ammonico $4MoO_3.4(NH_2OH)(NH_4)_2O$.

Polvere microcristallina gialla, ottenuta sciogliendo gr. 10 di paramolibdato ammonico in 200 cc. di acqua ed aggiungendo a questa soluzione gr. 5 di cloridrato di idrossilammina sciolti in cc. 50 di acqua.

trov. %: MoO_3 76,11 ; N(tot.) 10,91 ; NH_3 4,55.

per $(NH_4)_2Mo_4O_{13}.4NH_2OH$ calc. % : MoO_3 75,8 ; N(tot) 11,05 ; NH_3 4,47.

Idrossilammin-molibdato potassico $4MoO_3.4NH_2OH.K_2O$.

Gr. 12 di paramolibdato potassico furono sciolti a freddo in 200 cc. di acqua e mescolati con 50 cc. della soluzione al 10 % di cloridrato di idrossilammina. Il precipitato giallo nitrocristallino fu spremuto alla pompa e lavato prima con acqua, poi con alcool ed infine con etere.

trov. %: MoO_3 71,6 ; N 7,12 ; K 10,1.

per $K_2Mo_4O_{13}.4NH_2OH$ calc. %: MoO_3 71,82 ; N 6,98 ; K 9,73.

Idrossilammin-molibdato sodico $4MoO_3.4NH_2OH.Na_2O$.

E' una polvere gialla che si ottiene sciogliendo gr. 11 di paramolibdato sodico e gr. 5 di cloridrato di idrossilammina in 250 cc. d'acqua.

trov. %: MoO_3 74,56 ; N 7,12 ; Na 6,1.

per $Na_2Mo_4O_{13}.4NH_2OH$ calc. : MoO_3 74,8 ; N 7,27 ; Na 5,97.

Tetraidrossilammin-molibdato di guanidina $4MoO_3.4NH_2OH.(CN_3H_6)_2O$.

E' stato ottenuto sciogliendo in 200 cc. di acqua, gr. 5 di molibdato di guanidina e aggiungendovi circa 50 cc. di soluzione al 10 % di cloridrato di idrossilammina.

Il molibdato di guanidina era stato preparato sciogliendo a saturazione nel carbonato di guanidina l'anidride molibdica e lasciando cristallizzare.

E' un sale giallo microcristallino.
trov. %: MoO_3 67,9 ; N(tot) 16,36 ; C 2,81.
per $(CN_3H_6)_2Mo_4O_{13}.4NH_2OH$ calc. %: MoO_3 68.25 ; N(tot) 16,6 ; C 2,84.

Molibdico-molibdati alcalini.

Come ho già in precedenza accennato, i composti tra i molibdati e e l'idrossilammina sono poco stabili e specialmente in soluzione acida Già la colorazione rossa che la soluzione assume per riscaldamento quando si aggiunge l'idrossilammina è l'indizio della iniziale riduzione del molibdeno. Anche i composti precedentemente descritti lasciati a caldo nell'acqua madre imbruniscono con sviluppo di gas. Riscaldando a lungo a b. m. l'acqua madre delle preparazioni dei composti idrossilammin-molibdici fino a che cessi lo sviluppo dei vapori di azoto ed ossidi di azoto (la decomposizione sembra dar luogo ad un miscuglio di questi gas), si ottengono liquidi bruni che, opportunamente concentrati fuori del contatto dell'aria, lasciano deporre aggregati cristallini rossi le cui proprietà indicano nettamente la loro natura di complessi molibdico-molibdici.

L'analisi di questi sali fu eseguita dosando al solito modo il molibdeno totale attraverso la precipitazione del solfuro. Il contenuto di molibdeno pentavalente fu determinato profittando delle proprietà che possiedono i suoi sali di ridurre i sali ferrici e ferrosi. Veniva cioè mescolata la soluzione acquosa fredda con soluzione satura di allume ferrico-ammonico. Dopo aver aggiunto la debita quantità di acido solforico diluito si riscaldava all'ebollizione e si titolava in seguito con permanganato il sale ferroso presente.

Questo metodo dette risultati assai concordanti con quello fondato sopra la determinazione iodometrica.

L'ammoniaca era determinata nel sale di ammonio per distillazione con potassa su acido solforico.

L'acqua prima in essiccatore poi in stufa a 100° ed infine in stufa ad aria, fino a peso costante.

Molibdico-molibdato ammonico $Mo_2O_5.4MoO_3.2(NH_4)_2O.8H_2O$.

Gr. 20 di paramolibdato ammonico furono sciolti in 200 cc. d'acqua ed addizionati di 50 cc. di soluzione di cloridrato di idrossilammina al 20 %.

La soluzione fu riscaldata a b. m. finchè il precipitato giallo da prima formatosi non si ridisciolse in un liquido marrone scuro. Cessato completamente lo sviluppo gassoso, il liquido filtrato alla pompa fu introdotto in essiccatore a vuoto su acido solforico. Dopo alcuni giorni si separarono aggregati cristallini rossi sostituiti da tanti piccoli prismi ricchi di facce, solubili in acqua con colorazione rossa.

trov. %: Mo (tot.) 54,54; Mo_2O_5 (vol.) 25,8; NH_3 3.12; H_2O 13,4.

per $Mo_2O_5 4MoO_3 2(NH_4)_2O.8H_2O$ calc. %: Mo(tot.) 54,34; Mo_2O_5 25,66: NH_3 3,21; H_2O 13,58.

Molibdico-molibdato sodico $Mo_2O_5.4MoO_3.Na_2O.10H_2O$.

E' anche questo un sale cristallino solubile di colore rosso mattone. Si presenta sotto forma di aggregati di minutissimi prismi tondeggianti aderenti alle pareti del recipiente nel quale cristallizza. Si separa per lenta evaporazione nel vuoto dal liquido bruno ottenuto decomponendo completamente la soluzione dell'idrossilammin-molibdato di sodio.

trov. %: Mo(tot.) 52,16; Mo_2O_5 52,16; Na 4,32; H_2O 15,9.

per $Mo_2O_5.4MoO_3.2Na_2O.10H_2O$ calc. %: Mo(tot.) 52,68; Mo_2O_5 24,6; Na 4,16; H_2O 16,3.

Molibdico-molibdaio potassico $Mo_2O_5.4MoO_3.2H_2O.5H_2O$.

Grossi prismi rossi esagoni spesso geminati a croce, solubilissimi in acqua con colorazione rosso arancio. Come i precedenti, si ottengono per completa decomposizione dell'idrossilammin-molibdato di potassio e concentrazione nel vuoto della soluzione di colore rosso-bruno.

trov. %: Mo (tot.) 55,2: Mo_2O_5(vol.) 26,1; K 7,38; H_2O 8,42.

per $Mo_2O_5.4MoO_3.2K_2O.5H_2O$ calc. %: Mo (tot.) 54,96; Mo_2O_5 25,95; K 7,44; H_2O 8,59.

Firenze. — Laboratorio di Chimica inorganica della R. Università.

DENINA E. e FERRERO G. — **L'influenza del passaggio prolungato di corrente sulla sovratensione dell' idrogeno.**

E' nota l' importanza tecnica e scientifica che presenta lo studio della cosidetta « sovratensione », caratteristica dei vari gaz sui diversi elettrodi. Dopo le celebri esperienze del Caspari, innumerevoli ricerche furono eseguite sull'argomento, seguendo concetti e metodi i più disparati, in relazione anche a definizioni differenti della « sovratensione » stessa ([1]).

A noi sembra conveniente intendere come « sovratensione » : « lo eccesso di potenziale che un dato elettrodo presenta rispetto a un dato elettrolita, per una data densità di corrente, e in determinate condizioni fisico-chimiche, riferito al potenziale teorico, calcolato coi metodi della termodinamica, necessario per la decomposizione elettrolitica dell'jone corrispondente ». Ciò significa, in altre parole, dare il nome di « sovratensione » a quella parte di f. e. m., il cui lavoro non corrisponde all'« energia libera » di decomposizione. Per brevità noi chiameremo il potenziale così calcolato (corrispondente all'energia libera di decomposizione) col nome di « elettropotenziale termodinamico ». Qualora si convenga di indicare come « potenziale reversibile » di un jone il potenziale presentato dall'elettrodo corrispondente, quando agisca come sorgente di f. e. m. a circuito aperto, il « potenziale reversibile » ([2]) rappresenta la misura sperimentale dell'« elettropotenziale termodinamico », e la sovratensione può definirsi come differenza tra il potenziale dell'elettrodo riscontrato durante l'elettrolisi e il potenziale reversibile dell'jone corrispondente.

([1]) La presente nota è conseguenza delle ricerche sulla *sovratensione* e argomenti affini, intrapprese da tempo in questo laboratorio per iniziativa del prof. Scarpa, al quale rivolgiamo qui ancora i nostri devoti ringraziamenti. Il sunto di uno dei primi di tali lavori è pubblicato nei rendiconti del Congresso di Elettrotecnica di Trento (L'Elettrotecnica, vol. 6, 5 giugno 1919).

Sarebbe troppo lungo riferire tutte le citazioni bibliografiche sull'argomento, per cui rimandiamo al recente lavoro critico del Meunier [Journ. Chim. Phys., **22**, 595, n. 8 (1925)]. Per la definizione della sovratensione (corrispondente a quella che daremo or ora) vedasi specialmente la nota: *O. Scarpa* ed *E. Denina*, Zeit. Phys. Chem., Cohen Band, (1927). ([2]) Il quale risulta evidentemente ancora in strette relazioni con il cosidetto « potenziale elettrolitico », da cui si può calcolare tenendo conto della concentrazione degli joni esistenti nelle condizioni studiate.

Così la sovratensione dell'idrogeno è la differenza di potenziale tra il catodo nelle condizioni considerate e il cosidetto elettrodo reversibile a idrogeno, per cui la nostra definizione equivale in definitiva alla definizione data da Tafel ([3]) e adottata, nella sua forma generale, anche da trattati di elettrochimica ([4]).

La sovratensione, così definita, è pertanto funzione dei numerosi parametri che caratterizzano le condizioni chimico-fisiche del sistema: pressione, temperatura, concentrazione e natura dell'elettrolita, natura e condizioni superficiali dell'elettrodo, e in particolare della densità di corrente.

Esiste una sovratensione caratteristica per ogni specie di jone: quindi anche i metalli posseggono una determinata sovratensione, che corrisponde all'eccesso di potenziale necessario per farne avvenire il deposito, sotto una determinata densità di corrente, rispetto al potenziale reversibile caratteristico del metallo stesso nel medesimo elettrolita, a circuito aperto.

La sovratensione per densità di corrente nulla, che noi chiameremo « sovratensione iniziale », cioè il limite a cui tende il valore della sovratensione quando si considerano intensità decrescenti, è nulla nel caso di joni metallici, mentre può raggiungere valori notevoli nel caso di joni gazzosi. Per questi ultimi infatti essa corrisponde a quello che propriamente Nernst e Caspari ([5]) hanno definito come « sovratensione ».

I vari metodi adottati per misurare la sovratensione dànno pertanto valori che corrispondono a condizioni diverse. Il metodo di Caspari ([5]), il quale consiste, com'è noto, nel determinare il potenziale cui comincia a svilupparsi la bolla gazzosa, o il metodo di Thiel, Brünig e Hammerschmidt ([6]), i quali, con processo inverso al precedente, misurano a intensità decrescente il potenziale cui cessa lo sviluppo delle bolle, come il metodo di determinazione grafica ([7]) del punto di decomposizione, corrispondente al punto singolare delle curve potenziale-intensità di corrente, conducono con più o meno incertezza alla misura della « sovratensione iniziale ».

([3]) Zeit. Phys. Chem., **50**, 641 (1905). ([4]) Cfr. ad es. *Creighton:* Electrochemistry; *J. Wiley,* New Jork, 1924. Cap. IX. ([5]) *Caspari*, Zeit. Phys. Chem., **30**, 89 (1899); Nernst: Theoretische Chemie, pag. 852 (1921). ([6]) *Thiel* e *Brünig,* Zeit. anorg. Chem., **83**, 829 (1913); *Thiel* e *Hammerschmidt,* Zeit. anorg. Chem., **132**, 23 (1923). ([7]) *Coehn* e *Dannenberg,* Zeit. phys. Chem., **38**, 618 (1901).

La misura diretta, mediante l'elettrodo campione [8], fornisce, a meno di una costante, il valore della « sovratensione » sopra definita per i diversi valori della intensità di corrente. Il metodo di Tafel [3], il quale calcola la differenza del potenziale applicato quando si aggiunga un sale di platino all'elettrolita, fornisce in realtà la differenza tra la sovratensione relativa all'elettrodo considerato e la sovratensione propria al nero di platino [9].

Il metodo del commutatore, adottato in particolare nelle classiche esperienze di L. Blanc [10] e di Rothé [11], misurando la f. e. m. che agisce nella cella a circuito interrotto, non dà in realtà il valore della sovratensione — nel senso da noi inteso. — Anche estrapolando, come ha fatto Newbery [12], a velocità di commutazione infinita, onde evitare gli errori dovuti alla depolarizzazione degli elettrodi che avviene con estrema rapidità, il valore ottenuto risulta sempre inferiore al valore fornito dai metodi « diretti ». La sovratensione deve infatti essere il prodotto di numerose cause concomitanti, influendovi certamente: i fenomeni capillari ed elettro-capillari, in relazione alle proprietà di adsorbimento (e di solubilità) dei gaz, all'energia richiesta dalle bolle per la loro formazione, alla loro carica e alla loro aderenza all'elettrodo; alla possibilità di combinazione con le molecole di cui è costituito l'elettrodo (formazione di idruri, ossidi, ecc.); alle velocità delle varie reazioni tra joni ed elettroni, atomi neutri e molecole, variamente « catalizzate » secondo la natura superficiale dell'elettrodo, in relazione ancora alle proprietà dianzi ricordate; alla possibilità di « penetrazione » di joni e atomi nell'interno dell'elettrodo per cui le relazioni anzidette possono interessare uno spessore più o meno grande [13] nel quale con

(8) Mediante gli elettrodi a idrogeno o a sale mercuroso si misurano i potenziali veri degli elettrodi, a meno del potenziale che compete all'elettrodo campione, il quale rimane costante nelle varie misure, per cui si possono conoscere direttamente le differenze di sovratensione nelle varie condizioni studiate. (9) Nel caso dell' idrogeno, ammettendo che la sovratensione di quest'ultimo sul nero di platino sia nulla, e cioè che il potenziale del nero di platino valga precisamente sempre il « potenziale reversibile » dell'idrogeno, la differenza di cui sopra si può assumere direttamente come misura della « sovratensione ». (10) Zeit. Elekt., 5, 649 (1890); Lehrbuch der Elektrochemie. (11) Contribution à l'étude de la polarisation des electrodes-Thèse, Paris, Gauthier-Villars (1904). (12) Il Newbery ha eseguito ricerche sistematiche sui fenomeni di sovratensione, valendosi del metodo al commutatore. I suoi risultati sono esposti in numerose pubblicazioni, comparse specialmente sul J. Chem. Soc. Cfr. cenni sul trattato già citato del Creighton. (13) Probabilmente la « corrosione » dei catodi, di cui verrà detto in seguito, che si riscontra dopo sviluppo prolungato di gas (idrogeno), proviene dalla penetrazione siffatta di joni ed atomi H per un certo spes-

estrema probabilità regnano condizioni di temperatura, di pressione, concentrazione delle varie specie molecolari, notevolmente diverse dal rimanente elettrolita. Nello stato attuale delle nostre conoscenze è difficile attribuire esattamente a ciascuna causa particolare l'importanza che ad essa compete: le varie teorie proposte ([14]) differiscono, e talora apparentemente discordano, appunto perchè attribuiscono importanza preponderante a una o ad alcune delle cause anzidette, trascurando o sminuendo le rimanenti.

Delle cause anzidette alcune rivelano la loro azione, con un aumento di potenziale osservato, soltanto durante il passaggio della corrente, essendo in relazione, ad es., con la resistenza ohmica ([15]) presentata da veli gazzosi che si possono interporre tra l'elettrodo e il liquido, e con il numero e la grossezza delle bolle che si formano ecc., mentre altre comportano una « deformazione » della natura dell'elettrodo, la quale si rivela persistendo anche immediatamente dopo l'apertura del circuito. Con il metodo del commutatore si viene pertanto a misurare soltanto questa parte della sovratensione, parte che dal prof. Scarpa fu chiamata « sovratensione chimica », ma potrebbe anche essere chiamata più genericamente « sovratensione persistente » o « sovratensione residua ».

Non ci sembra però opportuno definire come « sovratensione » propriamente detta soltanto questa parte di potenziale eccedente sul valore termodinamico, come ha fatto il Newbery ([12]). Nell'ignoranza in cui siamo dell'entità delle varie cause, il dato più sicuro ([16]) e più interes-

---

sore nell'interno dell'elettrodo, da cui le molecole di H_2, aprendosi una via di uscita, formano quelle escavazioni caratteristiche, crateriformi, che sembrano quasi dovute ad esplosioni locali, e, in concomitanza ad altre cause, valgono a rendere scabra la superficie, modificandone profondamente le proprietà. Cfr. *Newbery*, J. Chem. Soc., 2419 (1914), che ha osservato il fenomeno sul platino, piombo, zinco, rame per azione di correnti molto intense, per il tempo relativamente breve di poche ore.

([14]) La bibliografia su questo argomento essendo assai vasta e confusa, ci limitiamo a rimandare il lettore ai trattati migliori di Elettrochimica (Foerster, Allmand, Creighton, ecc) e in particolare alla monografia del Meunier già citata (nota 1).

([15]) Sulla resistenza al passaggio tra elettrodo ed elettrolita vennero compiuti in questo laboratorio numerose esperienze. Gli interessanti risultati ottenuti sono stati riassunti in una comunicazione fatta dal prof. Scarpa al V Congresso di Chimica Industriale di Parigi nell'ottobre 1925, mentre una notizia alquanto più ampia è comparsa recentemente sullo Zeit. fur physik. Chemie (Cohen Band, 1927). Lo studio completo verrà pubblicato in seguito, quando siano completate le ricerche, tuttora in corso.

([16]) Il metodo al commutatore solleva infatti alcune obbiezioni, secondo le quali si avrebbero varie cause di errore, su cui non vogliamo per ora insistere, rimandando alle fonti citate (cfr. nota 14).

sante anche dal punto di vista tecnico è l'effetto globale di tutte le cause ricordate, cioè l'eccesso di potenziale complessivamente richiesto per ottenere una determinata densità di corrente; a questo daremo pertanto il nome generico di sovratensione, essendo poi compito della Scienza determinare l'influenza delle singole cause, per cui sarà senza dubbio di grande utilità anche l'uso del commutatore. Nella discussione dei risultati ottenuti con questo metodo sembra però a nostro parere indispensabile una valutazione più profonda dell'influenza che può avere sul regime esistente alla superficie dell'elettrodo la intermittenza della corrente polarizzante, essendo ben nota l'influenza esercitata su questi fenomeni dalla sovrapposizione di una corrente alternata, dalla pulsazione della corrente, ecc. ([17]).

Noi pertanto parleremo sempre di sovratensione, misurando direttamente il salto di potenziale tra elettrodo ed elettrolita, durante il passaggio della corrente, mediante un « elettrodo normale » a mercurio e solfato mercuroso in acido solforico $^N/_1$.

L'influenza del tempo sulla sovratensione. — La sovratensione interessando sopratutto la superficie dell'elettrodo, come tutti i fenomeni superficiali, dipende in sommo grado, come è noto, dalle condizioni della superficie stessa. Per lo stesso jone, per lo stesso metallo costituente l'elettrodo, nelle stesse condizioni di temperatura, pressione, elettrolita, ecc., la sovratensione può assumere valori estremamente diversi secondo lo stato della superficie elettrodica, le impurità presenti, ecc., per cui la « vita anteriore » dell'elettrodo può ripercuotersi in sommo grado sulle misure.

Dobbiamo pertanto attenderci che, pur mantenendo invariate le condizioni di elettrolisi, la sovratensione di un gas varii nel tempo, risultando funzione anche della quantità di elettricità passata, a intensità costante, attraverso alla superficie dell'elettrodo. Questo infatti subisce profonde alterazioni per effetto dello sviluppo gazzoso, per cui le condizioni di scarica degli joni debbono risultare profondamente modificate.

Ricerche in tale senso furono eseguite da vari Autori, ma in modo non sistematico e per periodi di tempo assai brevi, ottenendo risultati

([17]) Cfr. *Glasstone*, J. Chem. Soc., 123, 1745 (1923).

L'obbiezione si ricollega a quelle di *Knobel*, J. Am. Chem. Soc., 46, 2613 (1924), il quale osserva come la sovratensione richiede un certo tempo per stabilirsi. Queste considerazioni forniscono la spiegazione dei maggiori valori, rispetto a quelli del Newbery, trovati dal *Glasstone*, J. Chem. Soc., 125, 250 (1924), estrapolando per tempo nullo le f. c. e. m. misurate a tempi diversi dall'interruzione della corrente polarizzante.

apparentemente contraddittori e opposti ai nostri. In generale esse hanno infatti portato alla conclusione che la sovratensione dell'idrogeno cresce ([18]) con la durata dell'elettrolisi, salvo alcuni casi particolari, come ad esempio per l'argento [Crabtree ([19])].

Newbery soltanto ha eseguito una serie di determinazioni ([20]) sistematiche, ma sempre per tempi relativamente brevi, salvo in alcuni casi particolari in cui, avendo prolungato l'elettrolisi fino a 24 ore, osservò ([20]), dopo un valore massimo raggiunto nelle prime ore, una lenta diminuzione per il Pt, il Pb, l'Hg, la densità di corrente essendo sufficientemente elevata. Con densità basse invece la sovratensione (per il Pt) continuò a crescere nel tempo, indefinitamente.

Anche nel lavoro recente ([21]) di W. D. Harkins e H. S. Adams viene detto che la sovratensione cresce con il tempo, come appare dal grafico allegato, in cui sono riferite le misure ottenute in giorni successivi, con monell-metal, però a densità di corrente assai piccole.

Noi, operando con catodi di nichel e di rame in acido solforico, di concentrazione corrispondente al massimo di conducibilità, mantenendo una densità di corrente costante assai elevata (0,25A/cm^2), per un numero grandissimo di ore (più centinaia), abbiamo riscontrato che la sovratensione, dopo essere eventualmente passata per un valore massimo nelle prime ore, diminuisce in misura notevolissima, come appare dalle esperienze, di cui ora diremo dettagliatamente. Abbiamo pertanto fondate ragioni di credere che il fenomeno sia generale, almeno quando la densità di corrente sia sufficientemente elevata, in relazione, come già si è detto, alle profonde modificazioni subite dalla superficie dell'elettrodo nel corso dell'elettrolisi.

Metodo sperimentale. — Il dispositivo sperimentale è assai semplice, risultando di un circuito nel quale è inserita una cella elettrolitica, di capacità superiore a tre litri, chiusa superiormente da un coperchio di legno, onde evitare cambiamenti apprezzabili di concentrazione. L'anodo è costituito da una lamina di platino di circa 6 cm^2, il catodo dal me-

([18]) *Roczkovski* (Pt platinato), Z. phys. Chem., **15**, 276 (1894); ***Pamfilow* e *Federowa*** (Pt), Isvetia Iwanowo Woss. Polyt. Ins., **8**, 20 (1924); ***Pring* e *Curzon*** (Cu, con correnti molto piccole), Trans. Far. Soc. **7**, 237 (1912); ***Marsh* e *A. E. Evans*** (in H_2SO_4 il potenziale catodico cresce con il tempo, il potenziale anodico diminuisce, in relazione ai fenomeni di ossidazione che fanno abbassare il potenziale, e di saturazione del gas che lo fanno invece aumentare), Proc. Roy. Soc. London **(A)**, **102**, 328 (1923). ([19]) J. Chim. Phys., **12**, 493 (1914). ([20]) Col metodo del commutatore. (Cfr. J. Chem. Soc., p. 2420 (1914). ([21]) J. of Phys. Chem., **29**, 212, n. **12** (1925).

tallo in studio, ricoperto di paraffina, onde limitare la superficie attiva a un quadrato di 1 cm. di lato. L'elettrodo normale a solfato mercuroso, costruito con le avvertenze d'uso, è collegato alla cella mediante un sifone, opportunamente disposto [22], assai lungo, munito di rubinetto e di un rigonfiamento, poco sopra alla sua estremità, onde attenuare i fenomeni di diffusione. La lettura viene fatta con sistema potenziometrico. valendosi di galvanometro tipo Desprez-D'Arsonval. Per i valori superiori alla possibilità del potenziometro usato si inserisce una pila campione in opposizione alla f. e. m. incognita.

Il valore V letto, risulta dalla somma di tre termini principali:

ε: differenza di potenziale tra elettrodo ed elettrolita;

δ: salto di potenziale tra le due soluzioni inegualmente concentrate;

C: differenza di potenziale tra il mercurio e l' H_2SO_4 $^N/_1$, saturo di Hg_2SO_4:

$$V = \varepsilon + \delta + C$$

$\delta + C$ potendosi ritenere costanti [23], V misura (a meno di una costante) la sovratensione, nel senso da noi definito.

La temperatura è quella dell'ambiente, quindi non rimane rigorosamente costante: le variazioni non superano però 2° (oscillando tra 13° e 15° durante l'esperienza con Cu, tra 21° e 23° con il Ni).

Le misure vengono eseguite, agli intervalli di tempo indicati, per le varie densità di corrente, dapprima aumentandone, quindi diminuendone i valori. Si tracciano in altre parole le curve V — i, di «andata» e di «ritorno», a tempi diversi, mentre negli intervalli si mantiene la *corrente costante* al valore di 0,25A/cm² (salvo esplicita avvertenza di valori diversi). Si può in tal modo rilevare l'influenza esercitata dal passaggio prolungato di corrente, alla densità costante [24] suindicata, sull'andamento della sovratensione alle varie intensità.

[22] Onde evitare che sulla misura venga a influire la caduta ohmica nell'interno del liquido occorre, come è noto, che il sifone peschi nelle immediate vicinanze del catodo, e posteriormente a questo. [23] D'altronde δ si può calcolare facilmente con la formola di Nernst, C è nota, con le incertezze inerenti alla conoscenza dei potenziali assoluti. Del resto per il calcolo del valore vero della sovratensione basta conoscere il potenziale reversibile dell'elettrodo a idrogeno nelle condizioni del catodo studiato. Esso si può calcolare applicando formole note, in base al valore misurato in H_2SO_4 $^N/_1$, comunemente riferito nei trattati e nei manuali di elettrochimica. [24] Le misure durano un periodo di tempo assai limitato, rispetto al numero grandissimo di ore durante le quali continua l'azione della corrente costante, per cui

Abbiamo così riscontrato *un progressivo abbassamento delle curve* $V - i$, come risulta dai diagrammi della fig. 1 (per il Ni) e della fig. 2 (per il Cu), che ora esamineremo dettagliatamente.

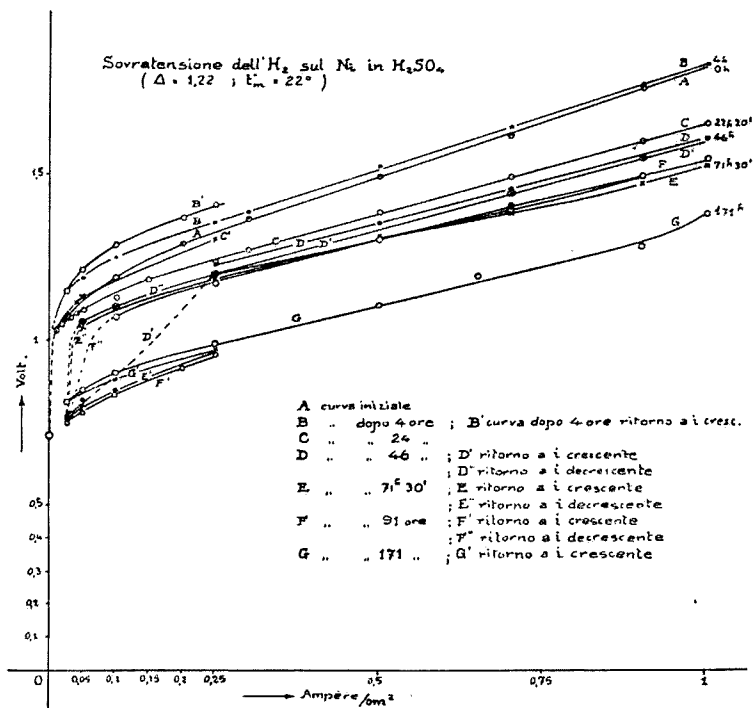



Fig. 1.

Discussione dei risultati. — Le curve da noi dette « iniziali », perchè eseguite subito dopo l'immersione del catodo, mostrano un rapidissimo aumento di sovratensione alle densità relativamente piccole (inferiori a $0{,}05 A/cm^2$), cui segue una curvatura accentuata delle curve stesse, che crescono quindi assai più lentamente. Le curve successive si presentano man mano più basse, pur conservando nel tratto superiore andamento pressochè parallelo, per cui le modificazioni più sentite di forma si riscontrano nel tratto a forte curvatura, l'azione prolungata della corrente avendo quasi per effetto di attenuare principalmente le cause che si oppongono ai primi aumenti di sviluppo gassoso. Ciò si

---

ci sembra che l'influenza delle intensità di corrente diverse, cui è sottoposto l'elettrodo, possa ritenersi trascurabile, salvo per quanto riguarda gli *squilibri momentanei*, che si riscontrano durante le misure stesse, come verrà detto in seguito.

rivela in modo spiccato nel diagramma del Ni (fig. 1), per cui l'ultima curva tracciata (dopo 171 h. di polarizzazione) risulta quasi uniformemente inclinata, contrastando fortemente con l'andamento delle prime.

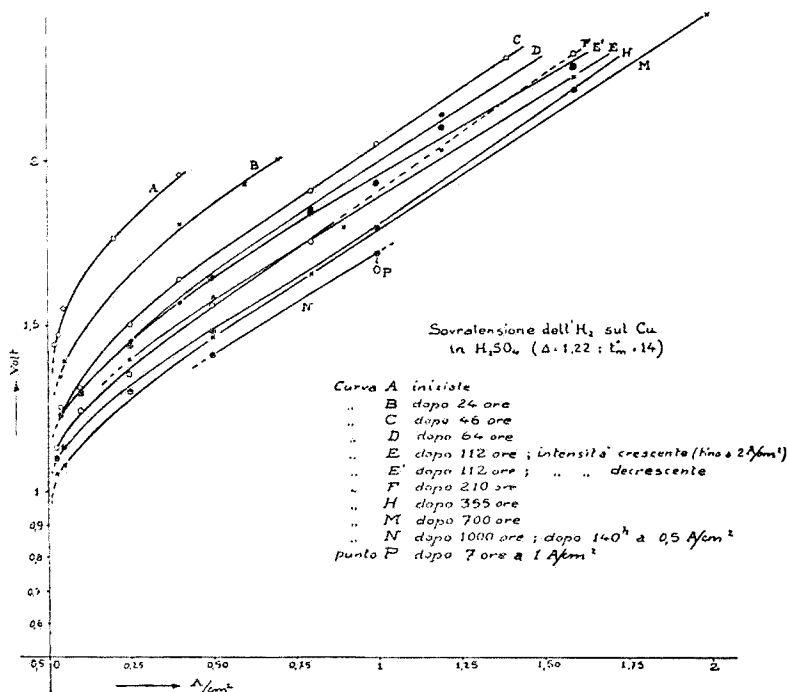



Fig. 2.

Pertanto gli abbassamenti subiti nel corso del tempo dal potenziale misurato non differiscono molto per i diversi valori della intensità di corrente, quando quest'ultima è sufficientemente alta (superiore a 0,05 ÷ 0,1A/cm²) mentre diminuiscono di entità per i valori più bassi, per cui si può presumere che essi si riducano ad un valore relativamente piccolo per intensità nulla. In altre parole la « sovratensione iniziale » deve subire la variazione più piccola, mentre per intensità grandi la variazione è notevolissima. Così per densità di 0,10A/cm², in 172 ore, la sovratensione sul nichel diminuisce di 0,30 volta ; per 0,25A/cm² 0,36 volta. Sul rame le differenze sono ancora più sentite [25] : in 700 ore a 0,1A/cm² si riscontrano 0,46 volta di abbassamento.

[25] Probabilmente anche per il nichel, prolungando ulteriormente la elettrolisi, sarebbero stati riscontrati ulteriori abbassamenti.

Onde mettere in evidenza il comportamento dell'elettrodo nel tempo, vengono pure riportate le curve della fig. 3, nella quale sono rappresentate le variazioni subite, a intensità costante (0,25A/cm²). E' da notare come per il Ni la sovratenzione misurata dopo 4 ore risulti più alta di quella riscontrata all'inizio dell'elettrolisi, ciò che concorda, e

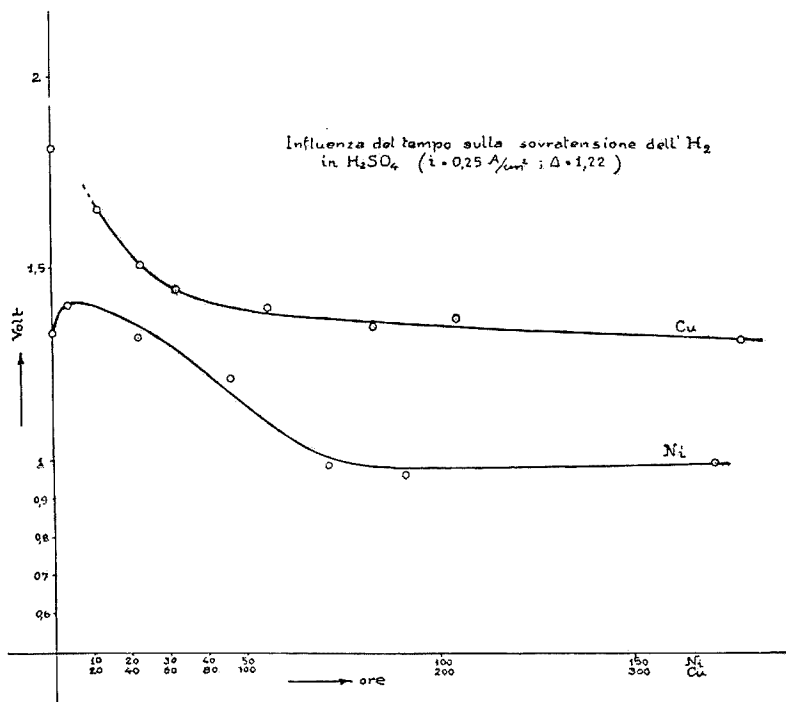



Fig. 3.

spiega, quanto si è riferito dianzi circa le conclusioni enunciate dalla maggior parte degli sperimentatori.

Per il Cu tale fenomeno non fu riscontrato, probabilmente perchè le prime due curve sono troppo distanziate (24 ore) ([26]). E' infatti presumibile che il fenomeno si ripeta per tutti gli elettrodi e quindi per tutti si riscontri, in generale, un massimo nelle curve sovratensione –tempi, tale massimo essendo più o meno vicino all'asse delle ordinate ([27]).

([26]) E' questa la ragione per cui la curva relativa al rame nella fig. 3 è lasciata punteggiata nel primo tratto, mancando le misure nell'intorno del massimo presunto.

([27]) Nelle esperienze già citate dai vari autori, si riscontra come per alcuni elettrodi la sovratensione raggiunga il valore massimo in tempo brevissimo.

Nei diagrammi delle fig. 1 e 2 è da notare ancora la forma diversa delle curve relative al Ni e al Cu ([28]) : il Ni presenta un aumento iniziale rapidissimo, quindi una curvatura accentuata, cui segue un tratto assai meno inclinato, mentre per il Cu l'aumento della sovratensione al crescere della intensità della corrente è più graduale.

Knobel, Caplan, Eiseman ([29]), che hanno determinato le curve sovratensione — densità di corrente per un gran numero di elettrodi, ne deducono ([30]) che i metalli con alta sovratensione « iniziale » presentano il primo tipo di curva, mentre i metalli con bassa sovratensione « iniziale » presentano il secondo. La legge pertanto non è generale, poichè il nichel ha in realtà una sovratensione iniziale minore del rame ([31]) Comunque l'azione prolungata del passaggio di corrente sembra che riconduca le curve del primo tipo al secondo (Ni), regolarizzando l'andamento di tutte (Cu), per cui essa in definitiva agisce nel senso di riportare i vari elettrodi al comportamento tipico per metalli a sovratensione bassa.

L'esame delle fig. 1 e 2 ci rivela ancora un fenomeno assai notevole di *squilibrio* ([32]), presentato dagli elettrodi in studio per azione delle intensità diverse di corrente applicata. Noi vediamo infatti, ad es., come la curva E', di « ritorno », per il Cu, risulti *superiore* alla E, di « andata », le grandi densità di corrente avendo squilibrato l'elettrodo nel senso di riportarlo indietro nel tempo. I fenomeni più interessanti di squilibrio sono però presentati dal nichel, per cui si riscontra anche, dopo un certo numero di ore, una « inversione » di comportamento. Mentre « ritornando » dai valori molto bassi della corrente al valore normale di 0,25A/cm^2, si nota nei primi tempi una elevazione di sovratensione [curva B' (4 h) ; C' (22 h)], a cominciare dalla curva D' (46 h) il passaggio alle piccole intensità provoca una caduta momentanea di sovratensione, che anticipa sulla caduta permanente che si produce col tempo. Tale caduta si accentua nelle esperienze successive. Così la curva E' (71 h), F' (91 h) risultano inferiori alla G, ottenuta dopo

([28]) Pur tenendo presente la diversità di scale, adottate per i due diagrammi, per cui le ascisse nel caso del Ni (fig. 1) risultano doppie. ([29]) Trans. Am. El. Soc., **43**, 55 (1923). ([30]) Cfr. *Creighton*, Electrochemistry (già citato), p. 247. ([31]) Riferiamo alcuni valori trovati da vari sperimentatori per la « sovratensione iniziale ».: Caspari: Ni 0,21 volta, Cu 0,23; Tafel: Ni 0,07, Cu 0,73; Newbery: Ni 0,19, Cu 0,38; Coehn e Dannenberg: Ni 0,14, Cu 0,19. ([32]) Tafel (loc. cit.) e altri successivi sperimentatori hanno già osservato come la sovratensione dipende dalla corrente applicata anteriormente. Così Newbery [J. Chem. Soc., **109**, 1052 (1916)] e Crabtree [J. Chim. Phys., **12**, 493 (1914)] notano una differenza tra i valori ottenuti a intensità crescenti e a intensità decrescenti.

171 h. Tracciando la curva della sovratensione, alla intensità costante, 0,25 A/cm², a partire da un valore di ritorno dalle piccole intensità (ad es., della curva E' o F'), in funzione del tempo, si dovrebbe pertanto riscontrare un aumento di sovratensione, presumibilmente rapido (ritornandosi al valore della curva E o della F), quindi la ripresa della lenta diminuzione permanente.

Notiamo infine ancora come innalzando la densità di corrente, mantenuta costante, da 0,25 A/cm² a 0,50 A/cm², dopo 868 ore di polarizzazione, la sovratensione, per il Cu siasi ulteriormente abbassata di qualche centesimo di volta, e infine l'azione ulteriore di 1 A/cm² — dopo 1000 ore — provochi ancora una piccola diminuzione del potenziale. Ciò sembra indicare come l'azione del passaggio prolungato di corrente sia tanto più sentita per le intensità più forti, o, almeno, la permanenza della corrente a un certo valore non provochi, per i valori più grandi, un abbassamento così forte, come la permanenza della corrente a questi valori più alti.

Relazione tra la sovratensione e la resistenza al passaggio. — Nella discussione preliminare sui fenomeni di sovratensione, già abbiamo accennato come una parte della sovratensione stessa debba attribuirsi alla caduta ohmica proveniente dalla resistenza che si frappone tra elettrodo ed elettrolita, sommandosi alle altre cause che provocano il salto di potenziale eccedente al contatto.

Nello studio ([15]) del prof. Scarpa, al quale ha collaborato uno di noi, è stato dettagliatamente discusso come il valore assunto per le varie densità di corrente da siffatta resistenza al passaggio deve trovarsi in stretta relazione con il valore della « sovratensione » globale, e non soltanto in quanto la caduta ohmica costituisce una parte di quest'ultima, ma perchè il valore stesso della resistenza deve risultare dal campo elettrico esistente nello strato di transizione e da tutte le proprietà capillari, elettrocapillari, carica ed aderenza delle bolle, da cui dipende pure, come abbiamo visto, la sovratensione. Fu anzi l'esistenza del lungo periodo di assestamento, il quale precede la stabilizzazione e la comparabilità delle misure di resistenza, a mettere in evidenza l'importanza dell'influenza esercitata dal prolungamento dell'elettrolisi sui fenomeni che hanno sede alla superficie degli elettrodi.

Non stiamo qui a discutere le misure eseguite, il che sarà fatto in uno studio particolarmente dedicato alla resistenza.

Ci basti ora notare come le curve che dànno i valori misurati al ponte ([33]) in funzione dell'intensità della corrente, presentano abbassa-

([33]) **Ricordiamo qui brevemente come il dispositivo sperimentale - ideato dal prof. Scarpa - per lo studio di siffatta resistenza al passaggio, consiste nel misurare**

menti e trasformazioni nel tempo, concordanti a quanto abbiamo riscontrato per la sovratensione. Così, ad es., per il Ni si rileva come a intensità inferiori a 0,10 A/cm² le resistenze misurate sono dapprima assai grandi, quindi il massimo delle curve si attenua gradatamente, fino a scomparire, avendosi allora una linea debolmente crescente, mentre le curve della sovratensione presentano in corrispondenza dapprima il tratto iniziale ripidamente crescente, di cui si è detto, che si attenua poi nel tempo fino a ottenersi una linea di inclinazione quasi costante. Le stesse cose si ripetono approssimativamente per il rame.

Anche nelle misure di resistenza si sono notati fenomeni di squilibrio, analoghi a quelli ricordati dianzi. Così, per il Cu, le curve di « ritorno » dalle grande intensità di corrente sono in generale superiori a quelle di « andata ». Per il Ni si riscontra ancora il fenomeno di « inversione » di comportamento, per cui la curva di ritorno dalle piccole intensità risulta, ad es., dopo 71 ore di polarizzazione, assai più bassa.

Discussione delle cause. — Sin dall'inizio del lavoro, abbiamo accennato schematicamente alle cause che possono intervenire nel fenomeno della sovratensione.

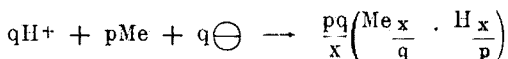
La scarica di un jone — in particolare dell'jone idrogeno — corrisponde infatti ad una reazione di combinazione tra l'jone stesso e un elettrone:

$$H^+ + \ominus \longrightarrow H \qquad (a)$$

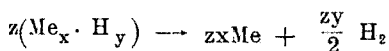
l'atomo che ne risulta deve quindi reagire con un altro atomo, per dare origine alla molecola di idrogeno, biatomica: $H + H \longrightarrow H_2$ (*b*).

È difficile, allo stato attuale delle nostre conoscenze, precisare come le reazioni (*a*) e (*b*) avvengono, al contatto tra l'elettrolita e l'elettrodo, o più probabilmente nell'interno di questo ([34]). Inoltre le molecole di cui è costituito l'elettrodo possono partecipare alla reazione, con formazione di composti intermedi (ad es. idruri) come sostiene il Newbery, o almeno di soluzioni solide:

$$qH^+ + pMe + q\ominus \longrightarrow \frac{pq}{x}\left(Me_{\frac{x}{q}} \cdot H_{\frac{x}{p}}\right)$$

---

la resistenza del circuito costituito da due laminette affacciate, allo stesso potenziale, di 1 cm² di superficie attiva, immerse nel liquido, alla distanza di poco più di 1 cm., l'elettrodo di opposto segno essendo costituito da una lamina di platino a distanza sufficiente. ([34]) **Nel cosidetto « volume dell'elettrodo » di Reichinstein (Zeit. Eletroch,** **15**, 734, 913 (1909); **16**, 916 (1910); **17**, 85, 699 (1911); **18**, 850 (1912); **19**, 672 (1913).

i quali si decompongono successivamente, con formazione di mol. H_2:

$$z(Me_x \cdot H_y) \longrightarrow zxMe + \frac{zy}{2} H_2$$

Il potenziale dell'elettrodo si deve pertanto mettere in relazione alle concentrazioni che si vengono così a determinare, in uno strato superficiale dell'elettrodo stesso, di joni H^+, di elettroni $\ominus$ [35], di atomi H [36], di composti [37] e di soluzioni [38] intermedie formate, infine di molecole H_2 [39]. Tali concentrazioni assumono un valore che dipende principalmente dalla *velocità* delle reazioni considerate, velocità che sono alla loro volta influenzate dalle varie *azioni catalitiche*, dovute alle diverse monadi presenti (molecole costituenti l'elettrodo, impurità esistenti nello strato superficiale dove hanno sede le reazioni, condizioni fisiche e chimiche di questo strato e cioè « natura » della superficie, ecc.). La piccolezza dello strato, sede delle reazioni, spiega l' influenza che possono esercitare cause apparentemente minime, come traccie di impurità, ecc.

Le forze capillari ed elettrocapillari, poi, oltre che ad influire, come è evidente, sulle condizioni ambientali di tale strato e quindi sulle velocità delle reazioni anzidette, concorrono all'eventuale formazione di pellicole gazzose [40], aderenti all'elettrodo (creando resistenze, sovrapressioni [39] etc., opponendosi alla formazione e alla crescita delle bolle gazzose).

Infatti le molecole di H_2, comunque formatesi, per svilupparsi devono riunirsi ad altre molecole onde costituire una fase a sè: la fase gazzosa, sotto forma di « bolle », che nascono al limite tra le due fasi preesistenti: solida (elettrodo) e liquida (elettrolita).

Noi crediamo che la sovratensione possa in gran parte ritenersi, genericamente, come manifestazione delle cosidette « forze superficiali »

(35) *A. Smits*, Théorie de l'Allotropie, trad. J. Gillis-Gauthier Villars, Paris 1923. (36) *Tafel*, Zeit. phys. Chem., **34**, 200 (1900); *Lewis* e *Jackson*, Zeit. phys. Chem., **56**, 193 (1906); *Bennet* e *Thompson*, J. of Phy. Chem., **20**, 296 (1916); Zeit. Elekt., **22**, 233 (1916). (37) *Newbery*, loc. cit. (38) *Smits* (loc. cit.); *Bodestein* (soluzione di H monoatomico), Zeit. Elekt., **28**, 517 (1922); *Reichinstein* (loc. cit.), ecc. (39) *Nernst* (Theoretische Chemie) ritiene necessaria una forte sovrapressione di gas, onde raggiungere la concentrazione di molecole disciolte sufficiente per poter liberare la bolla. (40) *Haber*, Zeit. Elekt., **8**, 539 (1902); Zeit. Phys. Chem., **47**, 257 (1904); Knibbs ha ripreso e rinvigorito la teoria: Trans. Far. Soc., **19**, 800 (1924); Electrode reactions and equilibria, Far. Soc. 1923.

che si oppongono alla formazione ([41]) di una nuova fase ([42]), in modo analogo a quanto si riscontra per es., nel raffreddamento di una fase liquida, che riempie completamente un recipiente chiuso, per il distacco del liquido stesso dalle pareti e la formazione conseguente della nuova fase vapore ([43]). Tali « forze superficiali » creano condizioni particolari nello strato superficiale dell'elettrodo, per cui le concentrazioni del gas possono assumere valori anche molto alti, le reazioni precedentemente accennate vengono fortemente influenzate, possono comparire composti intermedi instabili, ecc.: tutti i fenomeni esaminati sono strettamente collegati gli uni agli altri e la loro risultante si manifesta complessivamente nella « sovratensione ».

Il *fenomeno della sovratensione* è, pertanto, come abbiamo più volte ripetuto, *essenzialmente un fenomeno superficiale,* e quindi, come tutti i fenomeni superficiali, estremamente *variabile,* essendo soggetto ad influenze la cui entità spesso stugge o sembra trascurabile.

Abbiamo accennato già alle varie azioni catalitiche che possono agire sulle reazioni (*a*) e (*b*) ed alterare le forze superficiali. E' ben nota la differenza che si riscontra nella sovratensione, per uno stesso elettrodo, con superficie lucida o rugosa ([44]).

Traccie di impurità alterano pure enormemente i valori della sovratensione: così Tafel ([44]) attribuisce a traccie di platino la differenza tra le sovratensioni più alte e più basse riscontrate per vari metalli come Pb, Cd, Ag, Cu etc. (elevation-und depressionszustand), Westrip ([45]), aggiungendo piccole quantità determinate di sali ad acido solforico, ha verificato variazioni notevolissime nella sovratensione; aggiunte di colloidi ([46]) o di composti vari hanno un'influenza più o meno marcata.

Sembra perciò attendibile attribuire l'influenza, da noi scoperta, del passaggio prolungato di corrente sulla sovratensione, all'azione che questa esercita, rendendo scabra la superficie dell'elettrodo, e all'even-

([41]) Ciò corrisponde all'idea di Ostwald (Zeit. Elekt., **6**, 40 (1899), secondo la quale una bolla « nascente », di raggio infinitamente piccolo, richiede una pressione infinitamente grande. Cfr. la teoria di Nernst (loc. cit., nota 39). ([42]) L'accrescimento del numero di bolle gazzose richiede pertanto nn aumento di energia per vincere tali forze superficiali, maggiore quando il numero di bolle, formate nell'unità di tempo, è piccolo, per cui la sovratensione cresce assai più rapidamente alle piccole densità di corrente. ([43]) Alludiamo qui al concetto delle « pressioni negative », messe in evidenza dalle note esperienze di Worthington e dalle misure recenti di J. Meyer. ([44]) Zeit. Phys. Chem., **50**, 641 (1905). ([45]) J. Chem. Soc., **125**, 1112 (1924). ([46]) Cfr. in particolare i lavori di Ch. Marie sui C. R., etc.

tuale apporto di impurità che, aumentando man mano col tempo, intensificano vieppiù la loro azione catalitica.

Già abbiamo accennato come, dopo azione prolungata dello sviluppo di idrogeno, la superficie degli elettrodi si presenta alterata, di colore scuro, tutta punteggiata, talora con incavi crateriformi, per cui il fenomeno di scarica degli joni risulta forzatamente variato e la sovratensione si abbassa. Man mano col tempo l'azione procede negli strati più profondi, fino a stabilirsi una condizione di regime permanente, in relazione al valore della corrente mantenuta costante. Innalzando il valore di questa, l'azione può intensificarsi sino ad un nuovo assestamento, per cui la sovratensione può abbassarsi ulteriormente. come si è visto per il rame.

Già nel lavoro precedentemente citato ([15]) sulla resistenza al passaggio sono stati discussi i fenomeni che debbono avvenire alla superficie dell'elettrodo, e ad esso rimando il lettore per maggiori dettagli. L'aumento rapidissimo di sovratensione al crescere della intensità della corrente, per i più piccoli valori di questa, presentato dalle curve iniziali, sembra indicare la formazione sull'elettrodo di veli gazzosi ai quali abbiamo precedentemente accennato — i quali vengono poi di continuo rotti dalle bolle che si formano tumultuosamente, per cui la loro influenza diminuisce al crescere dell'intensità di corrente —.

Il fenomeno riscontrato nelle prime curve per il Ni, il quale presenta una sovratensione maggiore di ritorno dalle piccole intensità, potrebbe pertanto provenire da un ispessimento del velo anzidetto, che aderisce tenacemente alla superficie e richiede un certo tempo per ritornare alle condizioni normali, sotto l'azione delle bolle che si sviluppano più numerose.

L'alterazione della superficie metallica col tempo si ripercuote naturalmente pure sulla costituzione di veli gazzosi siffatti, che, sopra superfici scabre, debbono presentarsi più discontinui ed irregolari, in considerazione della differenza tra le parti salienti e le parti incavate, in corrispondenza delle quali variano le forze capillari ed elettriche agenti. La loro influenza deve pertanto attenuarsi, la sovratensione cresce meno rapidamente alle piccole densità di corrente, la curva si « spiana »; il ritorno dalle piccole intensità di corrente non comporta più un aumento nel valore della sovratensione: anzi, probabilmente in causa della diminuita concentrazione in prodotti instabili di formazione intermedia — come atomi liberi, idruri, soluzioni solide, joni ed elettroni, in proporzioni diverse da quelle di equilibrio, in relazione alle velocità diverse delle varie reazioni — la sovratensione presenta un valore inferiore, che ritorna quindi, dopo un certo tempo, col ristabi-

lirsi delle condizioni, al valore di prima, da cui, procedendo l'azione di alterazione della superficie, riprende lentamente ad abbassarsi.

Le considerazioni svolte sono semplicemente cenni schematici, nè vogliono costituire una teoria del fenomeno: una teoria completa si presenterebbe infatti estremamente difficile, nelle condizioni attuali delle nostre conoscenze, troppo ipotetica ed arbitraria, per cui riteniamo inutile insistere ulteriormente.

All' influenza dovuta a tale alterazione superficiale, che potremmo dire meccanica, si sovrappone quasi certamente un'altra azione, più propriamente chimica, che deriva dalla precipitazione di impurità al catodo. Questa azione, anzi, può, con ogni probabilità, provocare gli abbassamenti notevoli, che si riscontrano anche dopo centinaia di ore di polarizzazione.

Le impurità possono provenire dall'acido usato come elettrolita e dall'anodo.

L'acido usato — garantito purissimo dalla Ditta Schiapparelli — può, com' è noto, contenere sopratutto traccie di platino, piombo, arsenico, selenio, tellurio, ecc. Di queste ci sembra importante soprattutto la prima, il platino avendo un' influenza enorme sui fenomeni di sovratensione ([47]). Il piombo invece ha una tensione di soluzione assai maggiore, per cui più difficilmente si può depositare, inoltre possiede una sovratensione superiore a quella di quasi tutti gli altri metalli.

La maggiore quantità di impurità ci sembra però che possa provenire dall'anodo per effetto di corrosione elettrolitica. Anche il platino infatti può sciogliersi anodicamente in quantità piccolissime, le quali, causa la piccola tensione di soluzione, possono facilmente precipitare sul catodo. E' noto ([48]) infatti come anodi platino ([49]), impiegati a lungo in H_2SO_4 diluito (0,5 ÷ 2N), si ricoprano di un deposito sottile giallo, giallo-bruno, di ossidi, sciogliendosi in quantità ponderabile. Quando l'acido è più concentrato (al 50 ÷ 66 %) il platino risulta inattaccabile, almeno a temperatura ordinaria e alle densità di corrente medie. L'acido da noi usato essendo di concentrazione intermedia (circa 30 %), l'acido cede con ogni probabilità particelle elettricamente cariche alla soluzione, le quali, raggiungendo il catodo sotto l'azione del campo elettrico, agiscono nel modo visto.

([47]) Abbiamo già ripetutamente citato l'esempio del *Tafel*, Zeit. Phys. Chem., **50**, 641 (1905). ([48]) Cfr. Foerster: Elektrochemie von wässeriger lösungen, Leipzig 1921: le varie note di C. Marie nei C. R. e sul J. Chimie Phys., etc. ([49]) Il platino viene pure attaccato chimicamente, a caldo, dall'acido solforico, a freddo per azione della corrente.

Le traccie di platino debbono così andare man mano accumulandosi alla superficie dell'elettrodo, esaltando quindi la loro azione catalitica sulle reazioni che abbiamo esaminate dianzi, per cui la sovratensione continua ad abbassari nel tempo -- come già si è visto per l'alterazione « meccanica ». L'influenza deve però essere enormemente più sentita all'inizio, per le prime traccie di catalizzatore, attenuandosi vieppiù per apporti ulteriori, ciò che spiega le forme delle curve da noi trovate (fig. 3), dapprima rapidamente decrescenti, fino ad ammettere poi, approssimativamente, un assintoto orizzontale.

CONCLUSIONE.

In conclusione meditando i risultati sperimentali ottenuti e le considerazioni teoriche svolte, ci sembra che lo studio del fenomeno debba farsi sistematicamente, ricercando l'influenza esercitata :

1) *dalla natura dell'elettrodo,* in relazione alla forma iniziale della curva della sovratensione in funzione della intensità di corrente, che si distingue, come abbiamo detto, per i metalli ad alta e bassa sovratensione, ricercando se il valore limite, verso il quale pare tenda la sovratensione per tutti i metalli ([50]), si abbassa pure nel tempo.

2) *dalla densità di corrente* mantenuta costante. Vi è infatti il dubbio ([51]) che, per correnti inferiori a un certo valore limite, non si riscontri più nessun abbassamente di sovratensione nel tempo ; mentre l'abbassamento deve risultare tanto più rapido al crescere della densità.

3) *dalla natura dell'anodo,* in relazione alla possibilità che abbiamo discussa circa il trasporto di impurità sul catodo, onde mettere possibilmente in evidenza l'entità del fenomeno.

4) *dalla natura dell'elettrolita.* Infatti il comportamento di un catodo varia assai secondo le concentrazioni dei cationi che si scaricano, per cui in idrossido di sodio si debbono applicare tensioni assai più elevate che in acido solforico per sviluppare idrogeno con eguale densità. La natura dell'elettrolita deve influire sulle alterazioni, che abbiamo dette « meccaniche », alla superficie dell'elettrodo, come sulla attaccabilità degli anodi la quale varia grandemente.

Infine è interessante studiare il comportamento dei vari elettrodi, variando la

5) *natura del gas scaricato,* misurando, ad es., la sovratensione anodica per la scarica dell'ossigeno. In questo caso l'alterazione mec-

([50]) *Knobel, Caplan, Eiseman,* Trans. Elect. Soc., 1923. ([51]) Cfr. le esperienze degli Autori precedenti, citate all'inizio di questo lavoro.

canica deve risultare più intensa, causa la maggiore corrosione superficiale esercitata dall'ossigeno, mentre non si hanno in generale da temere trasporti di impurità dal catodo.

6) *Le alterazioni superficiali degli elettrodi* possono venir messe in evidenza mediante l'esame microscopico.

Sono attualmente in corso in questo laboratorio esperienze dirette a chiarire i punti ora riassunti.

Ad esse sta collaborando l'ing. Francesco Carranza.

Riassunto. — Abbiamo riferiti i risultati di alcune esperienze preliminari le quali dimostrano come, prolungando per centinaia di ore lo sviluppo di idrogeno a densità di corrente costante (0,25 A/cm^2), sopra un catodo di rame o di nichel, in H_2SO_4 di concentrazione corrispondente al massimo di conduttività, alla temperatura media rispettivamente di 14^0 e di 22^0, la sovratensione si abbassa notevolmente nel tempo, dopo aver raggiunto nelle prime ore un massimo più o meno sentito.

Le curve sovratensione — densità di corrente, eseguite a tempi diversi, presentano un processo progressivo di abbassamento e di « spianamento », per cui esse assumono infine il carattere delle curve relative a metalli con deboli sovratensioni, ad inclinazione quasi costante fin dalle minime intensità di corrente.

Si sono inoltre messi in rilievo fenomeni di squilibrio, per cui la sovratensione misurata per la stessa intensità di corrente può differire notevolmente, risentendo l'influenza dei valori anteriormente applicati durante le misure.

Si è accennato all'accordo esistente fra le esperienze attuali e le già citate misure di resistenza al passaggio.

Abbiamo poi discusso schematicamente il fenomeno della sovratensione, precisando il significato dei metodi diversi di misura adottati dai vari sperimentatori, esaminando i fenomeni che si presumono aver luogo durante la scarica degli joni. Abbiamo quindi particolarmente insistito sul *carattere superficiale* della sovratensione stessa, per cui essa risente l'influenza di cause minime agenti sugli elettrodi, ed abbiamo cercato la ragione degli abbassamenti riscontrati nel tempo nell'alterazione meccanica della superficie catodica, che diventa scabra, e nello apporto di impurità, per opera della corrente elettrica, particolarmente per attacco anodico.

Infine abbiamo concluso esponendo i punti principali che sembrano di maggior interesse, per chiarire i quali è in corso una serie di esperienze sistematiche.

Torino. — Laboratorio di Elettrochimica e Chimico-Fisica della Regia Scuola di Ingegneria.

MAZZUCCHELLI A. e ROMANI B. — Sul dosamento volumetrico del bario come cromato.

In una recente memoria il Sig. Le Guyon [1] ha reso noto un metodo di titolazione volumetrica dell'ione bario con cromato, usando l'ione argento come indicatore (analogamente al noto metodo Mohr, ove si titola un cloruro con argento-ione, usando come indicatore il cromato) che dà risultati soddisfacenti, a giudicare dai numeri riportati, che superano solo di 0 ; 0,47 ; 0,99 % il teorico (l'A., per qualche svista, dà numeri dieci volte inferiori). Questa nota ci ha interessato, poichè il primo di noi qualche anno fa aveva già tentato questo stesso metodo. Abbiamo quindi voluto vedere se seguendo scrupolosamente la tecnica dell'A. si potevano ottenere buoni risultati, e non riuscendovi (come possiamo dire anticipatamente) abbiam voluto vedere se si poteva sostituire con un altro metodo pure volumetrico, ma basato su tecnica diversa, e precisamente sulla potenziometria.

La titolazione, a priori, si presenta abbastanza bene, e anzi più favorevole di quanto non sembri ritenere lo stesso autore. Infatti, è bensì vero che la solubilità (in gr. per litro) del cromato di argento è minore di quella del cromato di bario, ma non è di queste che occorre tener conto, bensì delle solubilità molecolari (in gr.-molecole per litro) o piuttosto, trattandosi di elettroliti molto dissociati, dei rispettivi prodotti di solubilità, $a^2c = L_a$ (I) e $bc = L_b$ (II) (ove a e b sono le concentrazioni dell'argento e bario-ione, e c quella del cromato) dai valori di questi dipendendo le modalità di precipitazione dei due cromati, secondo le leggi dell'azione di massa che qui brevemente ricordiamo.

Riferendoci, come caposaldo, alle condizioni in cui i due sali possono esistere contemporaneamente come precipitati, ciò implica che una stessa concentrazione c di cromato soddisfa contemporaneamente alla (I) e alla (II) e quindi, eliminandola per divisione, ne deduciamo che le concentrazioni dei due cationi stanno allora nella relazione $\frac{a^2}{b} = \frac{L_a}{L_b} = K = \text{cost.}$ (III) (qualora si ammetta, con approssimazione sufficiente per lo scopo attuale, che i due prodotti di solubilità siano costanti, mentre, come è noto, essi variano un poco a seconda della concentra-

[1] Bull. Soc. chim., **41**, 99 (1927).

zione degli ioni presenti). Se è invece $\frac{a^2}{b} < K$ esiste come fase solida il solo cromato di bario, ed esisterebbe il solo cromato di argento se fosse $\frac{a^2}{b} > K$. Peraltro nel caso (che solo praticamente interessa a noi) in cui si aggiunga gradualmente cromato potassico a una miscela di sale di bario con poco sale argentico, inizialmente si avrà sola precipitazione di cromato di bario, poichè fra le concentrazioni dei cationi vale sicuramente la relazione $\frac{a^2}{b} < K$, e quando, col diminuire del bario in soluzione, si è raggiunto il rapporto $\frac{a^2}{b} = K$ comincia a precipitare anche il cromato argentico, e così continuerà per ogni ulteriore aggiunta di cromato, mantenendosi sempre costante il rapporto $\frac{a^2}{b}$ per contemporanea (e sia pur piccola) precipitazione di altro cromato baritico (senza, naturalmente, arrivar mai all'altro caso estremo, $\frac{a^2}{b} >$ K, che implicherebbe una ridissoluzione, in queste condizioni assurda, di cromato baritico).

Nelle volumetrie effettive ci si arresterebbe quando si è precipitato abbastanza cromato di argento da fornire un netto viraggio di colore, e dipenderà quindi dal valore di k (ossia da quelli di L_a e L_b) e dalla concentrazione di ione argento ancora in soluzione se la concentrazione del bario ancora da precipitare (e determinata da $b = \frac{a^2}{K}$) sarà trascurabile (titolazione quantitativa) ovvero no.

I prodotti di solubilità si ricavano, nel modo più semplice, dalla concentrazione degli ioni nelle soluzioni pure sature, la quale, nel caso di soluzioni diluitissime e quindi molto ionizzate, è solo di poco inferiore alla concentrazione totale. Nel nostro caso, la prenderemo senza altro uguale, poichè di di nessuno dei due sali la solubilità è nota con tale sicurezza da giustificare più minute distinzioni. Infatti nel Manuale dell'Abegg (articolo: *cromo*) il compilatore Koppel riporta riporta per la solubilità del cromato di argento a 25° dei numeri che vanno da 6 a 12,5 gr-molecole per centomila litri, e nel caso del cromato di bario la solubilità (1,39 gr-molecole per centomila litri) fu dedotta (Kohlrausch) dalla conducibilità specifica della soluzione satura mediante un valore medio, arrotondato, della conducibilità equivalente. E conviene anche tener conto che questi nostri calcoli hanno, in ogni caso, solo un valore informativo, poichè in pratica, come vedremo, si manifestano delle circostanze perturbatrici che ne infirmano la validità rigorosa: e perciò, quindi, identificheremo dovunque concentrazioni totali e concentrazioni ioniche, ciò che semplifica i calcoli senza influenzarne apprezzabilmente i risultati numerici.

In tal modo, accettando pel cromato di argento la solubilità di $7,5.10^{-5}$ gr.-molecole per litro (come la media fra le determinazioni che sembrano più attendibili) e pel cromato di bario il valore sopraveduto, se ne calcola rispettivamente $L_a = 1,68.10^{-12}$ e $L_b = 1,93.10^{-10}$, che introdotti nella (III) ci danno $\frac{a^2}{b} = 8,7.10^{-3}$, formula numerica su cui possiamo fare i nostri ragionamenti quantitativi.

A causa della diversa valenza dei due cationi il rapporto secondo cui essi si trovano nella soluzione satura rispetto ad ambedue i loro cromati non è costante (come nelle abituali precipitazioni frazionate, ove gli ioni han valenza uguale) ma dipende dalla concentrazione dell'argento-ione, come possiamo riconoscere scrivendo la III sotto la forma (IV) $\frac{a}{b} = \frac{k}{a}$; conviene dunque precisare quale è la concentrazione dell'argento ancora in soluzione nel momento in cui si considera avvenuto il viraggio e si arresta la titolazione. Da qualche saggio fatto per riconoscere con quali proporzioni di nitrato di argento e di cromato potassico si può ottenere la formazione immediata di un precipitato, finamente diviso, di cromato argentico, abbastanza abbondante perchè la sua colorazione possa ritenersi facilmente percepibile in presenza di un altro precipitato giallastro come il cromato di bario, si è trovato che ciò può sicuramente ammettersi per una miscela di 0,7 cc. di nitrato di argento e 0,2 di cromato potassico (ambedue $^N/_{10}$) in 100 cc. di acqua. Un facile calcolo mostrerebbe che si precipita così il 93 % circa di cromato-ione, con la quantità equivalente di argento, di cui restano in soluzione circa 0,5 cc. di nitrato di argento di argento corrispondente a una concentrazione ionica a (secondo le ammissioni semplificative sopraccennate) uguale a 5.10^{-4}. Se ne deduce allora, secondo la (IV), $\frac{a}{b} = \frac{8,7.10^{-3}}{5.10^{-4}} = 17,4$, da cui, ponendo $a = 5.10^{-4}$ si deduce il valore $2,88.10^{-5}$ per la concentrazione di bario-ione ancora in soluzione quando si è raggiunto il viraggio, ciò che corrisponde a 0,06 cc. di soluzione $^N/_{10}$ su 100 cc. di liquido. Precipitazione, dunque, praticamente completa, e risultato analitico assai soddisfacente, dato che dei 0,2 cc. di cromato consumati per determinare la colorazione di viraggio si dovrebbe tener conto con un saggio in bianco, secondo che consiglia il Guyon.

Tutte queste conclusioni, tuttavia, valgon solo se valgono le premesse della teoria elementare sopra ricordata: che cioè il cromato di argento si separi come fase pura al momento in cui sono raggiunte le sue condizioni di saturazione. In realtà invece la esperienza mostra che assai prima di completarsi la precipitazione del cromato di bario quello

di argento comincia a separarsi in quantità apprezzabile assieme ad esso, col duplice inconveniente: 1) che il precipitato assume gradualmente un colore sempre più rossastro, con danno del viraggio, che, ove non risulti praticamente irriconoscibile, richiede la precipitazione di una quantità eccessiva di cromato di argento, per dare un contrasto sufficientemento netto: 2) che comunque, si deve consumare un eccesso di cromato potassico e trovare così un titolo troppo elevato a causa del maggior consumo dovuto alla precipitazione del sale di argento durante la titolazione.

L'influenza di simili cause di errore può riconoscersi negli stessi risultati che dà il sig. Guyon: con le soluzioni più diluite infatti (5 cc. di nitrato di bario $^N/_{10}$ in 100 cc.) si trova il valore teorico, mentre con soluzioni più concentrate (10 e 25 cc.) si hanno errori percentuali progressivamente crescenti. Invece nelle analisi per precipitazione dove, come nel caso attuale, il precipitato possiede una solubilità apprezzabile, si dovrebbe, a causa di questa, avere degli errori in difetto per le soluzioni più diluite, e progressivamente minori, fino a raggiungere circa il valore teorico, per le soluzioni concentrate, dove la perdita dovuta alla piccola quantità di sostanza rimasta in soluzione è relativamente minore. Ma la discordanza si spiega se ammettiamo che questa analisi, per le ragioni sopra esposte, debba dare un errore in eccesso il quale, perciò, fa parere esatte le analisi su soluzioni poco concentrate, e si rivela in pieno per le altre.

Infatti nelle nostre esperienze, titolando 10 cc. di nitrato di bario $^N/_{10}$, portato a 100 con acqua, mediante cromato potassico pure $^N/_{10}$ si ebbe:

1) in presenza di 5 gocce di nitrato di argento $^N/_{10}$, nessun viraggio fino a 10,2 cc. di cromato: ma a questo punto aggiungendo una goccia di nitrato di argento il liquido soprastante si colorò in rosso, segno che si era già oltrepassata la equivalenza. Ripetendo la esperienza, ma continuando le aggiunte di cromato, si potè arrivare fino a un consumo di 11 cc. senza osservare viraggio: naturalmente l'aggiunta di una goccia di sale argentico rilevò la presenza di cromato in forte eccesso;

2) usando quantità notevolmente maggiore di nitrato argentico, e cioè 10 goccie, si ebbe un primo viraggio incerto (inteso come cambiamento di tono nel colore del liquido torbido, agitato) a 9,8 cc. con aumenti ulteriori a 10,0 e a 10,1, uno più netto a 10,2 e uno molto netto a 10,4.

Come si vede, sono risultati che non concordano neanche molto fra loro (a causa della grande difficoltà di precisare un viraggio vero e proprio nella colorazione del precipitato che andava divenendo gra-

duaimente più bruna, senza discontinuità nette) ma che in ogni caso corrispondono a errori (e non trascurabili) in eccesso.

Operando in soluzioni più concentrate, naturalmente, si ha viraggi più facilmente discernibili, ma pur sempre in eccesso sul consumo teorico, come mostrano questi numeri:

3) 10 cc. di nitrato di bario + 20 di acqua con 3 goccie di nitrato di argento danno un viraggio graduale fra 10,7 e 10,9 cc. di cromato, ma con una goccia di nitrato di argento nel liquido limpido si ha netta colorazione rossa, segno che la equivalenza era già oltrepassata, e vi era un eccesso di cromato.

In conclusione, si hanno dei risultati che sia per il loro errore, sia per la loro poca concordanza potrebbero tutt'al più servire per un grossolano orientamento, ma non certo per una analisi esatta: nè a risultati diversi era arrivato il primo di noi qualche anno fa.

Con questo non vogliamo mettere in dubbio i numeri tanto migliori che il sig. Guyon ha comunicati: in fatto di apprezzamento di colori la sensibilità individuale varia assai, e può ben darsi che egli abbia percepito sfumature che a noi sfuggono; ma un viraggio volumetrico, per esser pratico, deve esser facilmente accessibile a osservatori di capacità media, cosa che in questo caso crediamo di poter escludere.

Del resto la procedura consigliata preferibilmente dall'A. consiste nell'osservare l'effetto di una goccia di cromato che cade nel liquido quasi completamente schiarito, per cui si riduce quasi a un metodo alla tocca (eseguita, anzichè su una goccia, su la massa del liquido) e la tocca, come è ovvio, può dare risultati più netti, sebbene rimanga sempre l'inconveniente del maggior consumo di cromato dovuto al sale di argento che si precipita insieme col sale di bario prima che sia raggiunta la equivalenza.

Applicando sistematicamente il metodo della tocca (facendo cadere cioè una goccia del liquido schiarito su una cartina imbevuta di nitrato d'argento) si hanno infatti risultati migliori, come ci han mostrato vari saggi, in cui titolando dieci cc. di nitrato di bario $^{N}/_{10}$ portati a 100 si ebbe concordemente un accenno di viraggio per 9,8, e viraggio netto per 10.0 cc. di cromato. Naturalmente però non si era aggiunto sale di argento alla soluzione di bario (evitando così l'errore che non può invece mancare con la procedura del Guyon), e in ogni caso si sa che i metodi alla tocca, se si ha che fare con soluzioni a titolo totalmente sconosciuto, non sono molto comodi.

Durante tutte le titolazioni sopra riportate il trascinamento del cromato di argento con quello di bario prima assai che fosse raggiunta l'equivalenza risultava evidente già dal graduale incupirsi della colo-

razione gialla del precipitato; ma per metterlo fuori dubbio abbiamo fatto inoltre varie esperienze. in cui a una miscela di nitrati di bario e poco argento si aggiungeva un difetto di cromato, e nel precipitato. raccolto su filtro e lavato accuratamente con pochi cc. di acqna, si ricercava l'ione argento.

Si partiva sempre da 20 cc. di nitrato di bario portato a 100, e si precipitava, gradualmente e agitando sempre, con soli 17 cc. di cromato: se il liquido iniziale aveva contenuto risp. 3 ; 6 ; 9 ; 12 goccie di nitrato di argento $^{N}/_{10}$ si ebbe: nel primo caso un precipitato del solito giallo citrino — nel secondo di un giallo un pò più vivo — più ancora nel terzo — fino all'ultimo che aveva un tono giallo roseo. I precipitati, sciolti in ac. nitrico 1 : 4, per addizione di HCl diedero rispettivamente: opalescenza debole, ma sicura — intorbidamento poco intenso — intorbidamento — intorbidamento ben netto. Nelle acque madri filtrate si ebbe: reazione nullà di argento nel primo caso — appena sensibile nel secondo — definita nel terzo e ben netta nel quarto.

Il trascinamento, così dimostrato, del cromato di argento per opera del cromato di bario è verosimilmente dovuto alla formazione di soluzioni solide. Nella letteratura si trova infatti che il cromato di argento, rombico. dà cristalli misti con i nitrati di potassio e ammonio, che son pure rombici, come rombico cristallizza il cromato di bario, di cui si conosce già la capacità di dare cristalli misti (col solfato di bario). Tuttavia riteniamo probabile che nelle condizioni delle nostre titolazioni (e cioè precipitazione abbastanza rapida, a temperatura ordinaria) si abbia piuttosto che fare con un fenomeno di assorbimento superficiale, o se si vuole, con formazione di soluzione solida limitata alla superficie dei granuli di cromato di bario (che, formato in quelle condizioni, appare e viene qualificato amorfo, ma che probabilmente a un esame più accurato, coi raggi X ad es , si rivelerà ancora cristallino), e ciò per due ragioni.

La prima consiste nell'aumento, relafivamente grande, di colorazione che subisce il cromato di bario per quantità anche piccole di cromato di argento (ad es., nei precipitati sopra accennati, corrispondenti a 17 cc. di nitrato di bario e 0,3–0,5 di argento), aumento spiegabile se il sale argentico si concentra alla superficie dei granuli di cromato baritico, mentre è da credere che si avrebbe un effetto impercettibile se il cromato ai argento fosse uniformemente ripartito entro la massa dell'altro.

L'altra ragione si basa su alcune misure, di carattere preliminare, che abbiamo fatto sui valori che assume il rapporfo $\frac{a^2}{b}$ in presenza di

precipitati ove i due cromati sian contenuti in quantità variabili. Vedemmo che tale rapporto rimane costante (secondo la teoria elementare) se i due cromati si depongono come fasi pure, e pressochè lo stesso deve avvenire nel caso che la solubilità vicendevole dei due solidi sia piccola, mentre se essa (per andare al caso limite) corrisponde a una miscibilità completa i loro prodotti di solubilità ionica L_a e L_b ne risulteranno diminuiti, e in misura variabile, a seconda della concentrazione della soluzione solida, allo stesso modo come diminuiscono le tensioni parziali di due liquidi totalmente miscibili.

Si son dunque preparate alcune miscele in proporzioni opportune dei nitrati di bario e di argento $^N/_{10}$, e dopo diluitili convenientemente si sono precipitati con un difetto di cromato potassico $^N/_{10}$, misurato in modo che, se valeva la (III), si avessero all'incirca le medesime concentrazioni di argento e bario in soluzione per tutti i casi, mentre variavano le quantità relative dei due cromati nel precipitato. (Crediamo inutile riportare i dettagli del facile calcolo).

L'aggiunta del cromato si faceva assai lentamente, tanto che la precipitazione durasse circa mezzora, rimescolando continuamente con un agitatore rotativo, che si faceva ulteriormente agire per un'altra mezz'ora, in maniera da concedere allo stabilirsi dei vari equilibri un tempo certamente assai superiore a quello impiegato nelle usuali volumetrie. Poi si filtrava per filtro asciutto e si dosava (su 900 cc. di liquido) l'argento (come cloruro, in crogiolo Gooch) e il bario (come solfato, in crogiolo di platino).

La composizione del precipitato si deduceva da questi dati e dal volume delle varie soluzioni titolate adoperate (Temp. ambiente 27° a 28°). Si ebbero questi risultati:

Nel precipitato: millimoli di		$\frac{A}{B}$	Per un litro di soluzione: millimoli di		$\frac{a^2}{b} \times 10^3$
Ag_2CrO_4(A)	$BaCrO_4$(B)		Argento	Bario	
0,464	3,257	0,143	4,287	1,835	10,01
2,44	2 64	0,923	4,333	1,663	11,1
7,42	2,13	6,55	3.852	1,911	7.77

Come si vede, il quoziente $\frac{a^2}{b}$ non è costante, ma le sue oscillazioni, sebbene assai superiori ai possibili errori sperimentali, possono dirsi relativamente piccole (ricordiamo che il valore teorico sarebbe $8{,}7.10^{-3}$) e sopratutto poi non mostrano un andamento definito, mentre

se vi fosse solubilità completa detto quoziente dovrebbe aumentare col crescere della proporzione di argento nel precipitato.

Mentre ci riserviamo ulteriori studi su questo argomento della solubilità fra i due cromati, crediamo di potere provvisoriamente concludere che (limitatamente alle condizioni di queste esperienze) la solubilità vicendevole è piccola, e assume verosimilmente la forma attenuata di un assorbimento superficiale. Ma, appunto perchè tale, essa è sufficiente per rendere inservibile, come vedemmo, la titolazione a viraggio colorato.

Accertato in tal modo il fenomeno che vizia questa metodo, si è tentato di eliminarlo, introducendo nella soluzione qualche sostanza che venisse assorbita dal cromato di bario o vi desse soluzioni solide, in vista della possibilità che per tal modo essa spostasse, di maniera più o meno completa, il cromato di argento, obbligandolo a comparire come fase pura solo alla fine della titolazione.

È parso adatto il solfato di bario, del quale è già accertato che dà soluzioni solide col cromato, e per favorire il processo se ne è determinata la formazione contemporanea, usando per la titolazione una miscela a volumi uguali di cromato e solfato potassico, ambedue $^{N}/_{10}$. Ma anche a questo modo, titolando i soliti 10 cc. di nitrato di bario $^{N}/_{10}$ portati a 100 cc. e aggiunti di 5 a 7 gocce di nitrato di argento, si è avuto risultati sfavorevoli e oscillanti, con viraggio incerto, e consumo fra gli 11 e i 12 cc. degli anioni precipitanti, invece dei 10 teorici. Come si vece, l'azione sperata è mancata affatto, e anche se non si può escludere (di fronte a quella che, nello stato attuale delle nostre cognizioni, dobbiamo chiamare capricciosità dei fenomeni di assorbimento) che seguitando a cercare si troverebbe una sostanza capace di ostacolare l'assorbimento fra i due cromati (e valga l'esempio dell'etere nel caso analogo della reazione fra cloruro di argento e ione solfocianato) non abbiamo creduto di insistere in questa direzione.

* * *

Ecco ora quale è il metodo che abbiamo studiato per utilizzare in qualche modo la reazione in questione. Poichè risulta che durante la precipitazione del cromato di bario una parte dell'argento viene sempre trascinata, ma purtuttavia, a meno che non ve ne sia una proporzione troppo esigua, ne sussiste in soluzione una certa quantità fino alla fine (quando già tutto il bario è precipitato), si tratta di trovare un fenomeno che segnali la precipitazione totale anche di quest'argento: se ne fu presa una quantità nota, l'eccesso di cromato consumato ci darà direttamente quello precipitato come cromato di bario, indipendentemente

dal fatto che questo sia venuto giù puro, o in soluzione solida col sale di argento.

Ora, una reazione per riconoscere la eliminazione quasi completa degli ioni argento da una soluzione esiste, ed è utilizzata da un pezzo in analisi: essa è la titolazione potenziometrica.

Naturalmente, non ci si può attendere che in questo caso essa dia un viraggio (salto di potenziale) così netto come ad es. nella precipitazione degli alogenuri di argento. Da formule ben note ([2]) si deduce che detto salto è tanto maggiore quanto minori il prodotto di solubilità del sale, e la sua valenza elettrochimica (che nel caso del cromato di argento è 2). In formule, se a è la concentrazione iniziale dell'argento-ione, e c quella finale, «di viraggio», del cromato-ione, i potenziali iniziale e risp. finale dell'elettrodo ad argento sono:

$$E_1 = A - 0,058. \text{Log } a \quad ; \quad E_2 = A - 0,058. \text{Log} \sqrt{\frac{L_a}{c}}$$

e il salto di potenziale è

$$e = E_2 - E_1 = 0,058 \left(\text{Log} \sqrt{\frac{c}{L_a}} + \text{Log } a\right)$$

ovvero, poichè c si considera fissato arbitrariamente, e Log a varia assai poco entro i limiti delle concentrazioni usuali, sarà all'incirca $e = \mathbf{0},058. \text{Log} \frac{1}{\sqrt{L_a}} + \text{cost}$, ovvero (in base al valore sopraveduio $L_a = 1,68.10^{-12}$) $e = 0,342 + \text{cost}$, mentre ad es. nel caso del cloruro di argento si ha $e_1 = 0,058 \text{ Log } \frac{1}{L_0} + \text{cost}$, dove $L_0 = 10^{-10}$, e numericamente $e_1 = 0,580 + \text{cost}$, le costanti potendo considerarsi praticamente uguali nei due casi. La teoria dunque fa prevedere un salto assai minore, ma pur tale da potersi tentare di utilizzarlo praticamente.

Si sono perciò fatte anzitutto alcune titolazioni potenziometriche del solo ione argento, col medesimo dispositivo già accennato in una nostra pubblicazione precedente ([3]), usando come elettrodo di confronto rame in una soluzione del suo solfato, e il sifone di congiunzione essendo riempito di soluzione $^N/_2$ di nitrato sodico. Durante la titolazione la soluzione era continuamente rimescolata da un agitatore rotativo in vetro, e dopo ogni aggiunta di cromato si usava (e specialmente nelle prime esperienze, in cui non si conosceva ancora il comportamento del

([2]) V. ad es. *E. Müller,* Elektrom. Analyse, 51, II ed. ([3]) Questa Gazzetta, **57,** 574 (1927).

cromato di argento) di ripetere la misura della f. e. m. a intervalli di uno o più minuti, per riconoscere la velocità con cui si stabiliva il valore definitivo; ma si trovò che la costanza si raggiungeva sempre in un tempo assai breve, e praticamente può dirsi fin dalla prima misura. Per questa ragione possiamo raccomandare l'elettrodo: argento soluzione di cromato-ione satura rispetto al cromato di argento, come uno dei più rapidi ad assumere il valore di equilibrio: fenomeno questo che deve verosimilmente stare in relazione con la grande velocità di cristallizzazione di questo sale.

Notiamo anzitutto che, titolando come al solito con cromato potassico $^N/_{10}$ e leggendo i potenziali dopo ogni cc. (secondo il consueto saggio preliminare per soluzioni a tenore ignoto) il cc. entro cui ha luogo il viraggio risulta ben netto dal valore del quoziente differenziale $\frac{\Delta V}{\Delta c}$, ove ΔV è la variazione di potenziale e Δc i cc. aggiunti (in questo caso, 1) dopo l'ultima lettura. Ciò è mostrato dai seguenti esempi, di cui I si riferisce a una titolazione in soluzione acquosa, e II, III a titolazioni in soluzione idroalcoolica (secondo la tecnica che abbiamo infine adottata), le regione del viraggio essendo contrassegnata con !:

I.			II.			III.		
Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$	Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$	Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$
0,00	0,3622	—	0,00	0,3595	—	0,00	0,3830	—
8,00	0,3185	0,0035	5,00	0,3538	0,0011	10,00	0,3595	0,0013
9,00	0,3000	0,0185	10,00	0,3430	0,0036	13,00	0,3360	0,0078
10,00	0.2620	0,0380 !	12,00	0,3125	0,0152	14,00	0,3145	0,0215
11,00	0,2467	0,0183	13,00	0,2310	0,0815 !	15,00	0,2345	0,0800 !
			14,00	0,2050	0,0260	16,00	0,2060	0,0285
			15,00	0,1965	0,0085	17,00	0,1975	0,0085
			17,00	0,1875	0,0090			

Nelle titolazioni definitive invece (ove il cromato, nella regione del viraggio, si aggiunge a frazioni di cc.), si rivela l'inevitabile inconveniente del piccolo valore di *e* (v. pag. 908), nel senso che aggiunte di 0,1 a 0,2 cc. di cromato fan variare appena la 3ª e 4ª cifra decimale del potenziale, e occorre procedere con una certa cautela per evitare errori. Ecco alcuni fra i risultati ottenuti, notando che se si scende a concentrazioni ancora minori delle sottoriportate (e cioè 2 a 3 cc. di soluzione $^N/_{10}$ in 100 di liquido) il viraggio non è più netto, ΔV essendo appena superiore agli errori sperimentali.

TABELLA 1.

100 cc. soluz. contenenti 10 cc. $AgNO_3$ $^N/_{10}$.

Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$
0,00	0,3622	—
2,00	0,3555	0,0033
4,00	0,3455	0,0050
6,00	0,3355	0,0050
8,00	0,3185	0.0085
9,00	0,3000	0,0185
9,30	0.2885	0,0383
9,50	0.2825	0,0300
9,75	0,2740	0,0340
9,90	0.2673	0,0446
10,00	0,2620	0,0530 !
10,10	0,2597	0,0230
10,20	0,2580	0,0170
10.40	0,2535	0,0225
10,70	0,2495	0.0133
11,00	0,2467	0,0093

TABELLA 2.

100 cc. soluz. contenenti 5 cc. $AgNO_3$ $^N/_{10}$.

Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$
0,00	0,3345	—
2,00	0,3220	0,0062
4,00	0,2950	0,0135
4,50	0,2800	0,0300
4,60	0,2760	0,0400
4,70	0,2720	0,0400
4,75	0,2700	0,0400
4,80	0,2680	0,0400
4,85	0,2660	0,0400
4,90	0,2641	0,0380
5,00	0,2595	0,0540 !
5,20	0,2545	0,0250
5,50	0,2480	0,0219

Ecco ora le titolazioni del nitrato di bario: si aggiunsero sempre 5 cc. di nitrato di argento, poichè con quantità minori il viraggio era indistinto.

TAB. 3. TAB. 4. TAB. 5.

100 cc. soluz. contenenti 10 cc. $Ba(NO_3)_2$ $^N/_{10}$ e 5 cc. $AgNO_3$ $^N/_{10}$.

TAB. 3.

Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$
0,00	0.3455	—
5,00	0,3335	0,0024
8,00	0,3245	0,0030
10,00	0,3200	0,0023
11,00	0.3160	0,0040
12,00	0,3120	0,0040
13.00	0,3070	0,0050
13,50	0,3025	0,0090
14,00	0,2945	0,0160
14,30	0,2895	0,0166
14,50	0,2830	0,0325
14,70	0,2760	0.0350 !
14,90	0,2690	0.0350 !
15,10	0,2635	0,0275
15,30	0,2595	0 0200
15,50	0,2560	0.0175
15,70	0,2530	0,0150

TAB. 4.

Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$
0.00	0,3345	—
13,00	0 2960	0,0029
14,00	0,2810	0,0150
14,40	0,2740	0.0175
14,50	0.2720	0,0200
14,55	0,2710	0,0200
14,60	0.2695	0,0300
14,65	0,2687	0,0160
14.70	0,2675	0,0240
14,75	0,2665	0,0200
14,80	0,2646	0,0380
14,85	0.2630	0,0320
14,90	0.2589	0,0820 !
14,95	0,2580	0,0180
15,00	0,2567	0,0260
15,10	0,2550	0,0170

TAB. 5.

Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$
0,00	0,3445	—
14,00	0,2915	0,0037
14,70	0,2730	0,0204
14,75	0,2712	0,0360 !
14,80	0,2700	0,0240
14,95	0,2670	0,0200
15.00	0,2660	0,0200
15,05	0,2650	0,0200
15,10	0,2640	0,0200
15,20	0.2615	0,0250
15,30	0,2593	0,0220
15,40	0,2580	0,0130
15,60	0.2550	0,0150

Dai cc. di cromato consumati fino al viraggio detraendo i 5 corrispondenti al nitrato di argento, restano risp. 9,70 ovvero 9,90; 9,90; 9,75 contro 10 di nitrato di bario. I valori non sono completamente concordanti fra loro, e, in generale, in difetto. Con titolazioni di ritorno, (che non stiamo a riportare) aggiungendo cioè un eccesso di cromato, e poi ancora nitrato di argento da una buretta, si ebbe invece un piccolo eccesso, e cioè 10,20 di cromato. In complesso, questi posson definirsi risultati mediocri (sebben sempre assai migliori di quelli ottenibili col viraggio colorato) e perciò abbiamo tentato di migliorare il metodo aumentando la insolubilità del sale di argento per aggiunta di alcool. Si sono così eseguite le seguenti determinazioni, dove in ogni caso i 100 cc. del liquido iniziale contenevano 50 cc. dell'usuale alcool rettificato a 93°. Si operò anzitutto col solo argento:

TAB. 6.

100 cc. soluzione contenenti 50 cc. alcool e 10 cc. AgNO N/2.

Cc.CrO$_4$''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$
0.00	0,3850	—
5,00	0,3645	0,0041
9,00	0.3180	0,0116
9,50	0,3000	0.0360
9,57	0.2965	0,0514
9,63	0,2930	0,0514
9,70	0,2885	0,0661
9,76	0,2830	0,0808
9.83	0,2768	0,0911
9,89	0,2685	0,1220
9,96	0,2580	0,1544
10,02	0,2455	0,1839 !
10,09	0,2359	0,1470
10,15	0,2290	0,0955

TAB. 7.

100 cc. soluz. contenenti 50 cc. alcool e 3 cc. AgNO N/2.

Cc.CrO$_4$''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$
0,00	0,3520	—
1,00	0,3430	0,0090
2,00	0,3250	0,0180
2,50	0,3075	0,0350
2,80	0,2895	0,0600
2,86	0.2832	0,0984
2,93	0,2751	0,1260
2,99	0.2665	0,1343
3,05	0,2505	0,2500
3,11	0,2325	0,2812 !
3,18	0,2200	0,1953
3,24	0,2130	0,1093

Come si vede, le variazioni del quoziente $\frac{\Delta V}{\Delta c}$ sono assai maggiori (con conseguente maggior precisione del viraggio) e ciò già basterebbe a dimostrare che la insolubilità del cromato di argento, su cui si basano queste titolazioni per precipitazione, deve essere notevolmente accresciuta per mezzo dell'alcool, ma una prova diretta ne è data dalla differenza fra il potenziale corrispondente alla soluzione originale argentica, e quello di una soluzione contenente un piccolo eccesso di cromato, p. es., 10,15 cc, contro 10 di nitrato di argento (cfr. le formule

a pag. 908). In presenza di alcool (tabella 7) tale differenza assume il valore 0,156, mentre in soluzione acquosa (tabella 1, interpolando fra 10,10 e 10,20 cc.) si ha solo 0,103. Un calcolo, necessariamente solo approssimato, mostrerebbe che il prodotto di solubilità è divenuto circa $^{1}/_{50}$ di quello che è in soluzione acquosa. E il miglioramento apparisce pure dal fatto che in presenza di alcool si può titolare esattamente anche 3 soli cc. di nitrato di argento $^{N}/_{10}$ su 100 di liquido, mentre in soluzione acquosa, come si è visto, ciò era praticamente impossibile.

Corrispondentemente, anche le titolazioni del bario hanno dato assai migliori risultati, come appare dalle seguenti tabelle ove conviene rilevare che anche questa titolazione si è potuta fare con soli 3 cc. di nitrato di argento, quantità che in soluzione acquosa darebbe risultati inservibili.

TAB. 8.

100 cc. soluz. contenenti 10 cc. $Ba(NO_3)_2$ $^{N}/_{10}$, 3 cc. $AgNO_3$ $^{N}/_{10}$, 50 cc. alcool.

Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$	Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$	Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$
0,00	0,3595	—	12 73	0,2795	0,0757	13,19	0,2265	0.0680
5,00	0,3538	0,0011	12,79	0,2720	0,1136	13,60	0 2140	0,0312
10,00	0,3430	0,0036	12,86	0,2640	0,1212	14,00	0,2050	0,0225
12,00	0,3126	0,0152	12,92	0,2540	0,1515	15,00	0,1965	0,0085
12,40	0,3015	0,0275	12,99	0,2437	0,1560 !	17,00	0,1875	0,0045
12,60	0,2895	0,0600	13,05	0,2365	0,1090			
12,66	0,2845	0,0757	13,12	0,2310	0,0833			

TAB. 9.

100 cc. soluz. contenenti 10 cc. $Ba(NO_3)_2$ $^{N}/_{10}$, 5 cc. $AgNO_3$ $^{N}/_{10}$, 50 cc. alcool.

Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$	Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$	Cc.CrO_4''	Volta	$\frac{\Delta v}{\Delta c}$
0,00	0,3830	—	14.90	0,2560	0,1920 !	15.60	0,2145	0.0300
10,00	0,3595	0.0023	14,95	0,2480	0,1600	16,00	0,2060	0.0212
13,00	0,3360	0,0078	15,00	0,2435	0.0900	17,00	0,1975	0,0085
14,00	0,3145	0.0215	15,10	0,2345	0,0900			
14,85	0,2656	0,0575	15,30	0,2235	0.0550			

Altre esperienze, che non riportiamo, dimostrano che coll'aggiunta di 3 cc. di nitrato di argento si può titolare esattamente anche 5 soli cc.

di nitrato di bario per 100 di liquido idroalcolico; ma non si può scendere notevolmente più in basso con le concentrazioni di ognuno di questi due sali. È da credere che riducendo alla metà o al quarto il volume totale si potrà dosare quantità corrispondentemente minori di bario.

Con questa modificazione, di operare in liquido idroalcoolico, la titolazione indiretta del bario può considerarsi veramente pratica.

Riassumendo. — Nel presente lavoro si son discusse teoricamente le condizioni di precipitazione consecutiva dei cromati di bario e di argento. Si è dimostrato sperimentalmente che in realtà il cromato di argento viene trascinato, come soluzione solida o assorbimento superficiale, dall'altro, ciò che rende praticamente impossibile di utilizzare tale precipitazione per un dosamento volumetrico del bario a viraggio colorato.

Si è tentato inutilmente di ovviare a questo trascinamento con precipitazione contemporanea di solfato di bario.

Si son fatte determinazioni preliminari di equilibrio (che saran poi continuate) fra il precipitato misto e la soluzioue dei suoi cationi, da cui è risultato che nelle condizioni usuali la formazione di soluzioni solide ha luogo solo per un ammontare limitato.

Si è discussa teoricamente ed esaminata sperimentalmente la titolazione potenziometrica dell'argento-ione col cromato, applicandola a una titolazione per differenza del bario.

Si è trovato sperimentalmente che, a causa della solubilità relativamente grande del cromato di argento, tale titolazione dà solo risultati mediocri, ma si è migliorata assai operando in soluzione idroalcolica a circa il 45 $^0/_0$, forma sotto la quale riteniamo che possa consigliarsi per il dosamento volumetrico del bario.

Messina. — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

MIGLIACCI D. — Sulla costituzione dell'estere succinilsuccinico e dell'estere p.diossitereftalico.

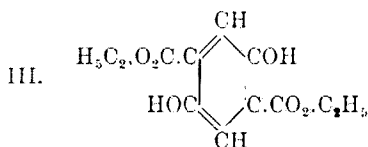
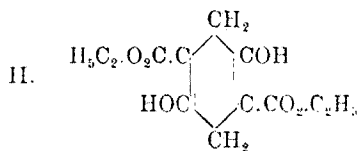
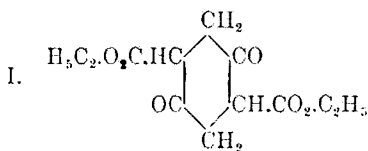
Gli esteri dell'acido succinilsuccinico e dell'acido p.diossitereftalico, a causa della loro complessa reazionabilità, sono stati rappresentati dai molti Autori che li hanno studiati con diverse formule; e tutt'ora il problema della loro struttura non è stato completamente risolto.

Nella presente Nota considero solamente l'estere dietilsuccinilsuccinico, detto semplicemente estere o etere succinilsuccinico, e l'estere dietil.p.diossitereftalico, detto più brevemente estere o etere p.diossitereftalico, perchè appunto questi sono stati sottoposti ad un esame più profondo e particolareggiato ed hanno quindi dato luogo a maggiori controversie. Naturalmente dalla loro conoscenza verrà maggior luce anche agli altri esteri analoghi ad essi: dimetile, dipropile, dibutile, diallile, ecc.

I. — Tralasciando di considerare le formule (1) che attribuivano a questi due esteri i carbossili in posizione orto, il primo che ammise per l'estere succinilsuccinico i carbossili in posizione para fu C. Duisberg (2). H. Ebert (3) riuscì a dimostrarlo, ritenendo l'estere come un dichetone (F. I) (4). In seguito A. Bayer (5) lo considerò come un estere dietil.$\Delta^{1,4}$.diidro.p.diossitereftalico (F. II), contrariamente a J. U. Nef (6) che a torto (7) lo ritenne un $\Delta^{2,5}$.diidroderivato.

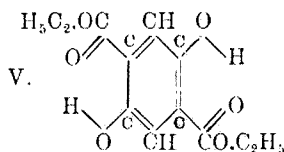
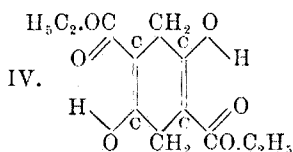
I. CH_2 / $H_5C_2.O_2C.HC$ — CO / OC — $CH.CO_2.C_2H_5$ / CH_2

II. CH_2 / $H_5C_2.O_2C.C$ — COH / HOC — $C.CO_2.C_2H_5$ / CH_2

III. CH / $H_5C_2.O_2C.C$ — COH / HOC — $C.CO_2.C_2H_5$ / CH

(1) *F. Hermann*, A. **211**, 306, 327 (1882); *W. Wedel*, A. **219**, 71 (1883). (2) *C. Duisberg*, B. **16**, 133 (1883). (3) *H. Hebert*, A. **229**, 45 (1885). (4) *A. Hantzsch* e *F. Hermann*, B. **20**, 2801 (1887); *H. Goldschmidt* e *A. Meissler*, B. **23**, 259 (1890); *I. Drude*, B. **30**, 940 (1897). (5) *A. Bayer*, B. **19**, 430 (1886). (6) *J. U. Nef*, A. **258**, 261 (1890). (7) *A. Hantzsch*, B. **48**, 772 (1915).

A. Bayer [8] ammise anche per l'estere con due H in meno, cioè per l'estere dietil.chinonidrodicarbonico, i carbossili in posizione para; perciò prese il nome di estere p.diossitereftalico, a cui dai vari Autori [9] furono assegnate parecchie formule.

È risultato però che la formula più attendibile per l'estere succinilsuccinico è la II, e per l'estere p.diossitereftalico è la III, potendo esse assumere una struttura a tre anelli (F. IV e V), in base alla teoria delle valenze secondarie [10].

```
     H5C2.OC   CH2 O                      H5C2.OC   CH  O
          //\ C /\ C /\                         //\ C //\ C /\
        O    |     |   H                      O    |      |   H
IV.          |     ||                   V.         |      ||
        H          ||  O                      H    |      ||   O
          \ / C \ / C \\ //                     \ / C \\ / C \ //
          O    CH2  CO.C2H5                     O    CH   CO.C2H5
```

II. — In contradizione con queste formule sono stati, fra gli altri [11], H. D. Gibbs e H. C. Brill [12], i quali hanno sostenuto che l'estere succinilsuccinico ha due forme: l'enolica (F. II) e la chetonica (F. I). La forma enolica (p. f. 127°), mista sempre al 10 % della chetonica, precipiterebbe per prima nella preparazione dell'estere succinilsuccinico; invece la forma chetonica (p. f. 123°), pura al 100 %, si ricaverebbe dalle acque madri alcooliche residue. Inoltre H. C. Brill [13] ritiene che l'estere p.diossitereftalico consti del 90 % della forma chetonica e del 10 % della forma enolica.

Queste affermazioni sono state impugnate da A. Hantzsch [14], il quale basandosi sull'assorbimeno di Br col metodo di Mayer [15], usato anche da Gibbs e Brill, sull'assorbimento ottico e sui caratteri chimico-fisici, ritiene che la supposta forma chetonica pura dell'estere succinilsuccinico di Gibbs e Brill non sia altro che estere p.diossitereftalico, impuro di estere succinilsuccinico; e che inoltre l'estere p.diossitereftalico sia, contrariamente all'opinione di Brill, un estere idrochinon.p.dicarbonico, un vero benzolderivato (F. III).

(8) *A. Bayer*, B. **19**, 428 (1886); *F. Hermann*, A. **211**, 327 (1882); cfr. *F. Hermann*, B. **19**, 702, 2235 (1886). (9) *A. Hantzsch* e *F. Hermann*, B, **20**, 2801 (1887); *H. Liebermann*, A. **404**, 272 (1914); *H. Hantzsch*, B. **48**, 772, 785, 797 (1915); B. **50**, 1213 (1917). (10) *A. Hantzsch*, loc. cit. (11) *K. H. Meyer*, B. **44**, 2721 (1911). (12) *H. D. Gibbs* e *H. C. Brill*, The Philip. Journ. of Science, **10**, (A) 51; C. **86**, 11, 392 (1915). (13) *H. C. Brill*, The Philip. Journ. of. Science, **11** (A), 59 (1916); C. **88**, 168 (1917). (14) *A. Hantzsh*, B. **50**, 1213 (1917). (15) *K. H. Meyer*, loc. cit.

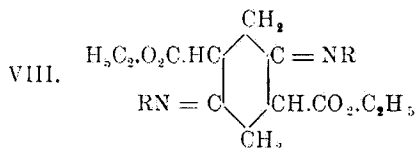
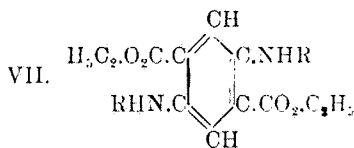
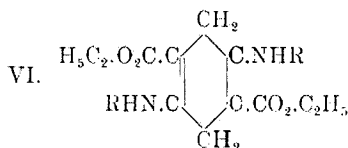
III. — Io ho tentato di portare un contributo alla soluzione di questi problemi con argomenti diversi da quelli addotti da H. Hantzsch ([16]). Intanto non può essere utilizzata a questo scopo l'analisi elementare, perchè i pesi molecolari dell'estere succinilsuccinico e dell'estere p.diossitereftalico sono molto alti e troppo vicini (rispettivamente 256 e 254). Nemmeno, secondo le ricerche di F. Hermann ([17]), possono servire le colorazioni con cloruro ferrico dei due esteri o delle loro miscele; ovvero le loro forme cristalline, le quali essendo isodimorfe impediscono un frazionamento.

Credo però che a tale scopo possono essere invocati i loro prodotti di condensazione con le amine primarie, cioè gli esteri dietil.p.dialchil-, dietil.p.diarilamin- $\Delta^{1,4}$.diidrotereftalici e dietil.p.dialchil-, dietil.p.diarilamintereftalici. La struttura di questi esteri condensati sembra ormai ben stabilita dalle analisi di H. Liebermann ([18]) e di H. Kauffmann ([19]) mediante le formule VI e VII, rispettivamente. Per ora io mi sono limitato alle arilamine primarie.

Se l'estere di Gibbs e Brill (p. f. 123°), estratto dalle acque madri alcooliche, fosse veramente estere succinilsuccinico chetonico puro al 100 %, esso avrebbe la struttura della formula I e, condensato opportunamente con le arilamine primarie, dovrebbe formare ([20]) esteri p.diarilamin-tereftalici della formula VIII; supposto che, durante la condensazione, l'estere conservasse la sua forma chetonica. Che se poi, durante la condensazione, l'estere passasse dalla forma chetonica a quella enolica, dovrebbe formare esteri p.diarilamin. $\Delta^{1,4}$.diidro-tereftalici della formula VI.

VI.
CH_2
$H_5C_2.O_2C.C$ — $C.NHR$
$RHN.C$ — $C.CO_2.C_2H_5$
CH_2

VII.
CH
$H_5C_2.O_2C.C$ — $C.NHR$
$RHN.C$ — $C.CO_2.C_2H_5$
CH

VIII.
CH_2
$H_5C_2.O_2C.HC$ — $C = NR$
$RN = C$ — $CH.CO_2.C_2H_5$
CH_2

([16]) *A. Hantzsch*, B. 50, 1213 (1917). ([17]) *F. Hermann*, B. 19, 2235 (1886).
([18]) *H. Liebermann*, loc. cit. ([19]) *H. Kauffmann*, B. 48, 1267 (1915); cfr. *A. Bayer*. B. 19, 430 (1886); *A. Bayer* e *G. Brüning*, B. 24, 2687, 2699 (1891); *M. T. Borget* e *A. W. Dok*, Journ. Am. Soc., 27, 1127 (1905); *H. Kauffmann*, B. 39, 2724 (1906).
([20]) È noto che ogni gruppo NH_2 delle amine primarie si collega ad un gruppo CO o COH degli esteri con eliminazione di 1 H_2O.

Invece se l'estere di Gibbs e Brill (p. f. 123°) è estere p.diossitereftalico enolico impuro, condesato opportunamente con le arilamine primarie, non potrà formare che esteri p.diarilamin tereftalici (F. VII). Da notare che si può non tener conto delle impurezze (formate da estere succinilsuccinico), perchè al presente anche nella condensazione dell'estere succinilsuccinico puro, si ottengono sempre piccole quantità di esteri p.diarilamin-tereftalici.

IV. — Ho preparato ([21]) l'estere succinilsuccinico secondo il metodo di H. Liebermann ([22]) e col metodo di F. Volhard ([23]) alquanto modificato ([24]), ottenendo un primo prodotto che, purificato, aveva il p. f. 127° e che dai caratteri chimico-fisici risultò essere estere succinilsuccinico puro; esso, secondo Gibbs e Brill, dovrebbe constare del 90 % di enolo e del 10 % di chetone. Talvolta potei anche estrarre dalle acque madri alcooliche un secondo prodotto che, dopo ricristallizzazione dall'alcool, aveva il p. f. 123-124° e che, secondo Gibbs e Brill, dovrebbe essere estere succinilsuccinico chetonico al 100 %.

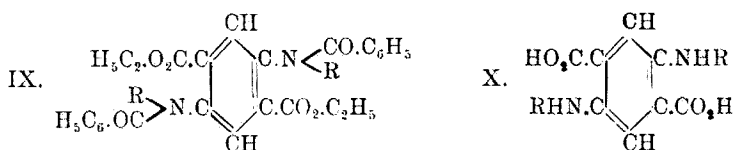
Condensai nelle stesse condizioni sperimentali questi due esteri con la p.anisidina, per ottenere — come utile comparazione — i due prodotti di condensazione già trovati da H. Liebermann ([25]); cioè l'estere dietil.p.di.p.anisidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico (F. VI, in cui $R = C_6H_4.OCH_3$) e l'estere dietil.p.di.p.anisidintereftalico (F. VII, in cui $R = C_6H_4.OCH_3$). Ebbene, mentre dall'estere col p. f. 127° ho potuto ottenere a volontà gli esteri dietil.p.di.p.anisidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico e dietil.p.di.p.anisidintereftalico, uguali pel p. f. e pei caratteri chimico-fisici a quelli già preparati e descritti da H. Liebermann; dall'estere col p. f. 123-124° ho potuto soltanto ottenere l'estere dietil.p.di.p.anisidintereftalico. Perciò l'estere col p. f. 123 124° non è estere succinilsuccinico, ma estere p.diossitereftalico.

Che poi l'estere dietil.p.di.p.anisidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico provenga da un estere succinilsuccinico enolico, e quindi abbia la formula VI e non la VIII, risulterebbe da quanto segue. È possibile mediante ossi-

([21]) Circa i metodi di preparazione dell'estere succinilsuccinico, cfr.: *Thénard* e *D'Arcet*, A. 49, 186 (1844); *Fheling*, A. 49, 186 (1844); *F. Hermann*, A. **211**, 306 e 327 (1882); *C. Duisberg*, B. **16**, 133 (1883); *A. Bayer*, B. **19**, 428 (1886); *A. Piutti*, G. **20**, 167 (1890); *H. Liebermann*, loc. cit. ([22]) *H. Liebermann*, loc. cit. ([23]) *Volhard*, B. **16**, 134 (1885); Verbandl. d. phys. med. Gesell. z. Wurzburg, N. F. **16**, 66. ([24]) Mentre *Volhard* fece agire l'etilato di sodio, privo di alcool, sull'estere succinico; io ho fatto reagire l'estere succinico sull'alcoolato di sodio in soluzione alcoolica, dopo aver distillato in corrente di idrogeno circa $^2/_3$ dell'alcool occorso per la preparazione dell'etilato di sodio. ([25]) *H. Liebermann*, loc. cit.

dazione con J in soluzione alcoolica, trasformare l'estere dietil.p.di.p.anisidin $\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico in estere dietil.p.di.p.anisidintereftalico ed ottenere da questo lo sconosciuto estere dietil.p.dibenzoil.di.p.anisidintereftalico (F. IX, in cui $R = C_6H_4\,OCH_3$); dimostrando così col metodo di Th. Zerewitinoff ([26]) l'esistenza di H attivo nei gruppi $\gt C.NHR$ dell'estere dietil.p.di.p.anisidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico (indirettamente) e dell'estere dietil.p.di.p.anisidintereftalico (direttamente) ([27]).

IX. $H_5C_2.O_2C.C \langle \text{CH} \rangle C.N\lt^{CO.C_6H_5}_{R}$; $^{R}_{H_5C_6.OC}\gt N.C \langle \text{CH} \rangle C.CO_2.C_2H_5$

X. $HO_2C.C \langle \text{CH} \rangle C.NHR$; $RHN.C \langle \text{CH} \rangle C.CO_2H$

Da ciò risulterebbe anche che l'estere p.diossitereftalico, sia che provenga dalla ossidazione dell'estere succinilsuccinico durante la condensazione con le arilamine primarie ovvero esso sia l'estere di Gibbs e Brill col p. f. 123-124°, non è formato del 90 % di chetone e del 10 % di enolo; ma consta di enolo al 100 %.

Analoghi prodotti di condensazione sconosciuti (F. VI, VII, IX, in cui $R = C_6H_4.OC_2H_5$) ho preparato, sempre con gli stessi risultati sopraricordati, anche con la p.fenetidina.

Infine dagli esteri corrispondenti, mediante saponificazione con KOH alcoolica, ho preparato anche i due acidi p.di.p.anisidintereftalico (F. X, in cui $R = C_6H_4.OCH_3$) e p.di.p.fenetidintereftalico (F. X, in cui $R = C_6H_4.OC_2H_5$). I loro sali alcalini o alcalino-terrosi sono più o meno intensamente giallo-verdastri.

V. — Nell'eseguire le condensazioni degli esteri succinilsuccinico e p.diossitereftalico con la p.anisidina e con la p.fenetidina, variando le condizioni sperimentali di temperatura e di mezzo condensante, ho notato:

1) che è possibile, almeno in piccolo, preparare bei cristalli perfettamente bianchi e puri degli esteri dietil.p.diarilamin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalici. Ciò avrebbe importanza per stabilire se essi sono effettivamente isomorfi ([28]) con i corrispondenti esteri dietil.p.diarilamintereftalici.

([26]) *Th. Zerewitinof*, B. **40**, 2023 (1907). ([27]) Non ho creduto opportuno di preparare gli esteri dietil.p.dibenzoil.p.diarilamin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalici, perchè [*H. Kauffmann*, B. 48, 1267 (1915)] fin'ora non sono stati ottenuti allo stato puro (di colore bianchi), ma sempre più o meno colorati per traccie dei corrispondenti esteri dietil. p.diarilamintereftalici. ([28]) *A. Hantzsch*, B. **50**, 1213 (1917).

2) che accanto all'estere dietil.p.diarilamintereftalico, si possono formare due altre sostanze, una bianca (che certamente non è acetilarilamina) ed una gialla.

Su ciò mi propongo di riferire prossimamente in un'altra Nota.

PARTE SPERIMENTALE.

I. – Azione dell'estere succinilsuccinico e dell'estere di Gibbs e Brill (p. f. 123°) sulla p.anisidina.

1) Estere dietil.p.di.p.anisidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico (F. VI, in cui $R = C_6H_4.OCH_3$).

a) Una soluzione di gr. 1 di estere succinilsuccinico in cm³. 10 di alcool è scaldata a 50-60°, per 4-5 minuti, con una soluzione di gr. 2 di p.anisidina in cm³. 5 di acido acetico concentrato, impedendo l'accesso di aria. Il liquido di colore giallo intenso si rapprende, col raffreddamento, in una poltiglia giallo-arancione che viene disciolta in benzolo e riprecipitata con ligroina. Si ottengono gr. 1,2 (circa il 66 % del teorico) di aghetti violetto-chiari col p. f. 190-191°, pochissimo solubili in alcool, poco solubili in acido acetico concentrato, più solubili in benzolo ed in alcool amilico.

trov. %: C = 66,71 ; H = 6.39 ; N = 6,18 ;

per $C_6H_4(NH.C_6H_4.OCH_3)^2.(CO_2.C_2H_5)^2 = C_{26}H_{30}O_6N_2 = 464$:

calc. %: C = 66,9 ; H = 6,5 ; N = 6.

b) Le sostanze sono fatte reagire nelle stesse proporzioni e nello stesso modo di *a*), eccetto che l'alcool e l'acido acetico vengono, prima dell'uso, bolliti per privarli dell'ossigeno eventualmente presente. Inoltre la condensazione e la purificazione per cristallizzazione del prodotto grezzo, si effettua in presenza di H. Si notano dapprima abbondanti aghetti bianchi che non tardano però, durante le varie manipolazioni, a colorarsi in violetto-chiaro per traccie dell'estere dietil.p.di.p.anisidintereftalico. Per precipitazione con ligroina da una soluzione benzolica a freddo, si hanno gr. 1,2 di aghetti violetto-chiari col p. f. 190-191°.

c) Alla soluzione tiepida di gr. 1 di estere succinilsuccinico, in cm³. 5 di acido acetico glaciale, contenuta in un tubo di assaggio, sono aggiunti gr. 3 di p.anisidina. Si chiude il tubo, quasi completamente pieno, con un tappo attraversato da un agitatore di vetro e, mantenendo per qualche minuto la temperatura a 50-70°, si mescola ben bene il liquido colorato in rosa pallido. Poi, tenendo sempre il tubo chiuso, si lascia raffreddare. La poltiglia è rapidamente filtrata, posta in un

vetro da orologio e mantenuta nel vuoto su KOH. Dopo diverse ore appaiono sulla massa rosa abbondanti aghetti bianchi di estere dietil.p.di.p.anisidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico. Il tutto è disciolto in benzolo e riprecipitato con ligroina. Gr. 1,2 di aghetti violetto-pallidi con p. f. 191°.

Osservazione. — I tentativi fatti, col metodo *a*), *b*), e *c*), per preparare questo estere con l'estere di Gibbs e Brill (p. f. 123°) sono riusciti infruttuosi. Si è sempre formato l'estere dietil.p.di.p.anisidintereftalico corrispondente (Vedi 2).

2) **Estere dietil.p.di.p.anisidintereftalico** (F. VII, in cui R = $C_6H_4.OCH_3$).

a) Gr. 1 di estere succinilsuccinico o gr. 1 di Gibbs e Brill (p. f. 123°), disciolto in cm³. 80 di alcool, è bollito a b. m. per circa 15 minuti, con una soluzione di gr. 5,5 di p.anisidina in cm³. 8 di acido acetico concentrato. Durante il riscaldamento si fa passare attraverso il liquido una buona corrente di aria, poi si apre il pallone e si lascia a sè. Col raffreddamento precipitano abbondanti aghetti rosso-arancione, che vengono raccolti, asciugati alla idropompa, disciolti in benzolo a caldo e riprecipitati con ligroina. Gr. 1,3 (circa il 75 % del teorico) di aghetti rosso-arancione col p. f. 171°. La solubilità nei solventi organici è maggiore del corrispondente estere diidrato.

trov. %: C = 66,99 ; H = 6,21 ; N = 6,12 ;

per $C_6H_2(NH.C_6H_4.OCH_3)^2.(CO_2.C_2H_5)^2 = C_{26}H_{28}O_6N_2 = 464$:

calc. %: C = 67,2 ; H = 6 ; N = 6.

b) Gr. 1 (1 mol.) di estere dietil.p.di.p.anisidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico è disciolto nella quantità necessaria di alcool bollente e scaldata a ricadere su b. m., per circa ½ ora, con gr. 0,55 (2 atomi) di J. Col raffreddamento si ottiene un precipitato che viene filtrato, asciugato alla pompa, disciolto in benzolo a caldo e riprecipitato per aggiunta di ligroina. Gr. 0,9 (circa il 90 % del teorico) di aghetti rosso-arancione col p. f. 171°.

3) **Estere dietil.p.di.benzoil.p.di.p.anisidintereftalico**

(F. IX, in cui R = $C_6H_4.OCH_3$).

Gr. 0,5 di estere dietil.p.di.p.anisidintereftalico sono bolliti a ricadere su b. m. con cm³. 3 di cloruro di benzoile, per 15-20 minuti, cioè fino a cessazione di sviluppo di HCl. Il liquido brunastro è liberato completamente dall'acido benzoico per distillazione in corrente di vapore. Il residuo giallo-chiaro è ripreso con cm³. 20 di benzolo caldo,

addizionato con un po' di nero animale e filtrato. Il filtrato, trattato cautamente con ligroina, lascia depositare dopo parecchie ore gr. 0,6 (circa l'84 % del teorico) di minuti prismi bianco-gialiastri col p. f. 220°. È pochissimo solubile nella maggior parte dei solventi organici comuni, insolubile in acido solforico e cloridrico concentrati e in alcali, solubile in acido nitrico concentrato, da cui riprecipita per aggiunta di acqua, solubile in benzolo ed in nitrobenzolo bollenti.

trov. %: C = 71,21 ; H = 5,59 ; N = 4,21 ;

per $C_6H_2[N(CO.C_6H_5).C_6H_4.OCH_3]^2.(CO_2.C_2H_5)^2 = C_{40}H_{36}O_8N_2 - 672$:
calc. %: C = 71,4 ; H = 5,3 ; N = 4.

4) **Estere p.di.p.anisidintereftalico** (F. X, in cui $R = C_6H_4.OCH_3$).

Gr. 1 (1 mol.) di estere dietil.p.di.p.anisidintereftalico è disciolto nella quantità necessaria di alcool bollente e scaldato a ricadere su b. m., per circa ½ ora, con cm³. 5 di KOH al 10 % (più di 2 mol.). La soluzione giallo-verdastra è allungata con molta acqua e acidificata con HCl diluito. Il precipitato è filtrato su filtro ordinario, seccato in stufa a 100° e disciolto in nitrobenzolo bollente. Per raffreddamento precipitano belle scagliette di color violetto con riflessi metallici, aventi il p. f. 276° con decomposizione. Rendimento quasi teorico. È un acido pochissimo solubile nei solventi organici comuni, bibasico, che dà con metalli alcalini e alcalino-terrosi sali colorati in giallo-verdastro (sodio) o in marrone-verdastro (potassio, litio, bario).

trov. %: C = 64,79 ; H = 5,10 ; N = 6,51 ;

per $C_6H_2(NH.C_6H_4.OCH_3)^2.(CO_2H)^2 = C_{22}H_{20}O_6N_2 = 408$:
calc. %: C = 64,7 ; H = 4,9 ; N = 6,8.

II. – Azione dell'estere succinilsuccinico e dell'estere di Gibbs e Brill (p. f. 123°) sulla p.fenetidina.

1) **Estere dietil.p.di.p.fenetidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico**

(F. VI, in cui $R = C_6H_4.OC_2H_5$).

Si procede in tutto come pel corrispondente estere della p.anisidina (metodo *a*, *b*, e *c*), eccetto che s'impiegano gr. 2,2 di p.fenetidina.

Gr. 1,4 (circa il 73 % del teorico) di aghetti violetti col p. f. 197°. Pochissimo solubile in alcool, poco solubile in acido acetico concentrato, più solubile in benzolo ed in alcool amilico.

trov. %: C = 67,85 ; H = 7,24 ; N = 5,71.

per $C_6H_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)^2.(CO_2.C_2H_5)^2 = C_{28}H_{32}O_6N_2 = 494$:

calc. %: C = 68 ; H = 7 ; N = 5,7.

Osservazione. — Anche nel caso della p.fenetidina, tutti i tentativi fatti per ottenere questo estere con l'estere di Gibbs e Brill (p. f. 123°), sono riusciti infruttuosi. Si è sempre ottenuto l'estere dietil.p.di.p.fenetidintereftalico (Vedi 2).

2) **Estere dietil.p.di.p.fenetidintereftalico** (F. VII, in cui R = $C_6H_4.OC_2H_5$).

Si procede in tutto come pel corrispondente estere della p.anisidina (metodo *a* e *b*), eccetto che s'impiegano gr. 6 di p.fenetidina.

Gr. 1,35 (circa il 71 % del teorico) di aghetti rossi, aventi il punto fusione 180°. Solubilità nei solventi organici maggiore del corrispondente estere diidrato.

trov. %: C = 68,08 ; H = 6,35 ; N = 5,85 ;

per $C_6H_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)^2.(CO_2.C_2H_5)^2 = C_{28}H_{32}O_6N_2 = 492$:

calc. %: C = 68,3 ; H = 6,5 ; N = 5,6.

3) **Estere dietil.p.dibenzoil.p.di.p.fenetidintereftalico**

(F. IX, in cui R = $C_6H_4.OC_2H_5$).

Si procede in tutto come pel corrispondente benzoilderivato della p.anisidina.

Gr. 0,6 (circa l'86 % del teorico) di minuti prismi bianco-giallastri col p. f. 163°. Solubilità e proprietà simili al corrispondente benzoilderivato della p.anisidina.

trov. %: C = 72,29 ; H = 5,93 ; N = 4,32 ;

per $C_6H_2[N(CO.C_6H_5).C_6H_4.OC_2H_5)]^2.(CO_2.C_2H_5)^2 = C_{42}H_{40}O_8N_2 = 700$:

calc. %: C = 72 ; H = 5,7 ; N = 4.

4) **Acido p.di.p.fenetidintereftalico** (F. X, in cui R = $C_6H_4.OC_2H_5$).

Si procede in tutto come pel corrispondente acido della p.anisidina. Belle scagliette di colore viola con riflessi metallici, aventi il p. f. 280° con decomposizione. Solubilità, proprietà e sali alcalini e alcalino-terrosi simili a quelli del corrispondente acido della p.anisidina.

trov. %: C = 65,75 ; H = 5,38 ; N = 6,88 ;

per $C_6H_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)^2.(CO_2H)^2 = C_{24}H_{24}O_6N_2 = 436$:

calc. %: C = 66 ; H = 5,5 ; N = 6.41.

RIASSUNTO.

Se la preparazione dell'estere dietilsuccinilsuccinico dall'estere dietilsuccinico non è ben condotta, si può ricavare dalle acque madri alcooliche (dopo separazione dell'estere succinilsuccinico) una sostanza col punto di fusione 123-124°. Contrariamente a quanto hanno ammesso Gibbs e Brill, questa sostanza non è estere succinilsuccinico, ma estere p.diossitereftalico. Difatti condensato con le arilamine primarie non ha mai dato luogo agli esteri dietil.p.diarilamin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalici (F. VI), ma soltanto agli esteri dietil.p.diarilamintereftalici (F. VII).

È confermata l'opinione di A. Hantzsch che l'estere succinilsuccinico sia un enolo rigido (F. II) e l'estere p.diossitereftalico sia un estere idrochinon.p.dicarbonico (F. III), perchè è possibile; *a*) mediante ossidazione con 2 atomi di J passare dagli esteri dietil.p.diarilamin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalici agli esteri dietil.p.diarilamintereftalici; *b*) mediante cloruro di benzoile ottenere da quest'ultimi (poichè contengono due gruppi CNHR) gli esteri dietil.p.dibenzoil.p.diarilamintereftalici (F. IX); *c*) inoltre mediante saponificazione con KOH (più di due molecole) ottenere gli acidi p.diarilamintereftalici (F. X).

Oltre gli esteri dietil.p.di.p.anisidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico e dietil.p.di.p.anisidintereftalico, già noti; sono stati preparati e descritti gli esteri dietil.p.di.p.fenetidin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalico e dietil.p.di.p.fenetidintereftalico, gli esteri dietil.p.dibenzoil.p.di.p.fenetidintereftalico e dietil.p.dibenzoil.p.di.p anisidintereftalico, gli acidi p.di.p.fenetidintereftalico e p.di.p.anisidintereftalico.

Riferirò in altra Nota sulla possibilità di avere gli esteri dietil.p.diarilamin.$\Delta^{1,4}$.diidrotereftalici perfettamente bianchi e ben conformati, e su due altre sostanze, una gialla ed una bianca, che si possono formare nella condensazione dell'estere succinilsuccinico con le arilamine primarie.

Napoli. — Istituto di Chimica organica e farmaceutica della R. Università.

ROLLA Luigi e FERNANDES Lorenzo. — “ Florenzio „. - Nota II.

A. W. Noyes, nel numero di giugno della « Science », discute ancora la nostra priorità nella scoperta dell'elemento 61, concludendo che non il nome di *Florenzio* spetti a questo elemento, ma quello di *Illinio*.

Egli osserva, che pubblicare in « plico suggellato », significa non essere sicuri completamente dei propri risultati.

È nostro dovere riguardare e proclamare erronea questa supposizione.

L'aver preferito di descrivere i primi risultati della nostra ricerca in un plico suggellato alla R. Accademia dei Lincei, il cui testo fu poi integralmente pubblicato perchè si potesse giudicare del suo contenuto, piuttosto che renderli subito pubblici, è prova soltanto di serietà e di coscienza scientifica.

Noi avremmo desiderato di iniziare le pubblicazioni solo quando le nostre ricerche fossero state in una fase risolutiva. Intendevamo cioè poter pubblicare non solo la notizia della identificazione, ma anche la discussione dei metodi di frazionamento e dei procedimenti necessari per l'arricchimento del nuovo elemento.

Siamo stati invece costretti a pubblicare affrettatamente i primi risultati, essendo apparsi i lavori dei chimici americani, nei quali era descritta la loro ricerca non certamente più avanzata della nostra.

D'altra parte, dal punto di vista giuridico, occorre ricordare al prof. Noyes, che rimarrebbe così senza effetto l'istituzione del plico suggellato, che è sorta col precipuo scopo di tutelare i diritti di priorità e ha il valore di un atto legale.

Non è certamente l'osservazione del prof. Noyes che possa togliere a tale istituzione il valore giuridico e morale.

È poi molto strano che W. A. Noyes, il quale, in questa polemica, si è assunto il compito di patrocinatore, venga ora a considerare una questione sulla quale, nella sua ultima lettera alla « Nature » (1), non aveva neppure pensato si potesse discutere, ammettendo senz'altro come data della nostra scoperta il giugno del 1924.

Solo dopo che con la nostra esauriente risposta (2), abbiamo dimostrato che i lavori pubblicati dai chimici americani prima del 1924 non avevano valore probativo, si è cercato di discutere su tale data.

Forti del nostro diritto, noi riteniamo senz'altro provata la ragione perchè il nuovo elemento debba chiamarsi *Florenzio*.

Firenze. — Labor. di Chimica gen. e Chimica fisica della R. Università.

(1) 26 febbraio 1927. (2) Questa Gazzetta, **57**, 290 (1927); Z. Allg. u. Anorg. Ch., **173**, 40 (1927); Nature, **119**, 637 (1927).

INDICE DEGLI AUTORI

D

F

G

INDICE DELLE MATERIE

A

B

C

D

E

F

G

I

L

M

N

O

P

R

S

T

V

Z

DIRETTORE: Prof. Domenico **Marotta**

Roma, 1927 - Tip. Editrice "Italia„ - Corso Umberto I, 20 (Telefono 60-018).

BIBLIOGRAFIA

IL VINO, COMPOSIZIONE, CONCEZIONI, ADULTERAZIONI di F. Carpentieri. *Ed. Fratelli Ottavi.* Casalmonferrato, 1926.

È opportuno segnalare questo volume ai chimici chiamati all'applicazione delle leggi contro le frodi sui prodotti alimentari.

Veramente, per quanto riguarda « Analisi enochimica » l'A. promette un volume a parte, che certamente riuscirà degno della sua grande competenza; ma questo già pubblicato è preziosissimo, perchè l'analista vi trova i principi direttivi e i criteri interpellativi che servono a guidarlo nelle sue ricerche.

Il vino è un prodotto di natura così complessa e così difficile, che da lungo tempo richiede istituti di studio specializzati e mezzi di indagine perfetti e delicati. A chi non è particolarmente versato in materia a decifrare i risultati dell'analisi, riesce quindi sommamente utile una guida metodica e particolareggiata sull'origine di un simile prodotto, sulle operazioni per ottenerlo, migliorarlo e conservarlo, sui difetti e sulle adulterazioni cui va soggetto.

Il volume del Carpentieri risponde perfettamente allo scopo, e avrà nei laboratori di chimica bromatologica importanza non minore di quella degli stessi metodi di analisi chimica.

A. De Dominicis.

LES ESSENCES DE TEREBENTHINE di G. Dupont. — 1 vol. di 332 pag. e 52 fig (Enciclopédie Léauté, 2 serie). *Ed. Masson & C.ie; Gautier-Villars & C.ie.* Parigi, frs. sv. 4,80.

Questo libro è diviso in tre parti.

Nella prima, l'A. ricorda, nelle sue grandi linee, l'industria resiniera: la raccolta della gomma, il suo trattamento per l'ottenimento dell'essenza di trementina e della colofonia. Poi studia dettagliatamente, la composizione delle essenze di trementina e le proprietà speciali dei loro costituenti principali. Sono studiate, insieme alle essenze di trementina propriamente dette, le essenze estratte dalle foglie, dai legni di conifere.

Nella seconda parte, l'A. studia i succedanei e gli adulteranti delle essenze di trementina e indica i mezzi di scoprire e apprezzare la frode nelle essenze stesse.

Infine, nella terza parte, sono descritte le industrie derivate dalle essenze di trementina e, più specialmente, quelle dei loro derivati chimici.

PRECIS D'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE (Méthodes générales et cations) di E. Barral. — 1 vol. in 8 di pag. 500 e fig. 252. *Ed. J. B. Baillière & fils*. Parigi, frs. 36,00.

La nuova edizione del Précis d'analyse chimique quantitative del professor E. Barral, di cui si pubblica il primo volume (Méthodes générales et cations), è stato messa al corrente dei più recenti lavori riguardanti l'analisi quantitativa.

Ma l'autore ha dovuto procedere a una scelta giudiziosa tra numerosi metodi, allo scopo di conservare al suo trattato un carattere pratico dando una tecnica particolareggiata, chiara e precisa dei metodi di dosaggio più importanti e piú utili, descrivendo più rapidamente altri procedimenti meno importanti, lasciando da parte alcuni metodi antichi che la sua esperienza gli ha mostrato essere meno buoni.

In questo primo volume, sono trattati successivamente:

1. *Le operazioni* speciali alla analisi quantitativa, illustrate da numerose figure;

2. *I reattivi* impiegati specialmente nella analisi quantitativa;

3. *I metodi generali* di dosaggio;

4. *Dosaggi* speciali e *separazione dei metalli (cationi)*. I metodi sono descritti con molta chiarezza.

Caratteri tipografici diversi permettono di differenziare i metodi migliori, utilizzati più frequentemente per la loro esattezza e facilità, dai metodi secondari, d'uso meno frequente per la mancanza di precisione o per la esecuzione più difficile, più delicata o più lunga.

LA CHIMIE DES MATIERES COLORANTES ORGANIQUES di P. Castan. — 1 vol. in 16 di 540 pag. con numerose formule. *Ed. Gaston Doin & C.* Parigi, frs. 30,00.

Seguendo il piano tracciato dal Prof. A. Pictet, Direttore della Biblioteca di Chimica dell'Enciclopedia scientifica, l'Autore ha sopratutto riunito in questo volume le teorie della colorazione nei composti organici che servono alla tintura e le spiegazioni dettagliate delle reazioni che permettono di ottenere i coloranti.

L' A. contrariamente a quelli che studiano i coloranti dal punto di vista tecnico, ha messo allo stesso livello di studio coloranti di valori industriali assai diversi, ma di uguale importanza dal punto di vista scientifico.

I coloranti principali sono stati descritti particolareggiatamente, perchè essi debbono sempre esser considerati come i tipi delle differenti classi che rappresentano. Grande attenzione è stata posta nello studio dei fenomeni di salificazione dei diversi gruppi, perchè essi, spesso, permettono di penetrare rapidamente la struttura d'un corpo colorato organico. I coloranti naturali sono pure descritti in questo studio e le loro sintesi chimiche formano oggetto di uno speciale capitolo.

Questo volume non deve essere considerato come un trattato di Chimica pura dei coloranti; nello spirito dell'Autore, esso deve permettere a tutti i chimici di rendersi conto dei principi scientifici che sono alla base di ogni studio chimico delle sostanze coloranti organiche.

DAS ERDÖL di R. Kissling. — 1 vol. pag. 146 con fig. *Ed. Wissenschaftliche Verlages*. m. b. H. Stuttgart.

Il Dr. Richard Kissling, il cui nome è ben noto nell'industria del petrolio, sulla monografia das Erdöl, passa in rapida rassegna le teorie sopra la origine dei petroli e parla brevemente della loro composizione chimica in genere, e singolarmente dei petroli delle varie provenienze, riportando per ognuno gli studi principali e termina tale capitolo con uno studio delle proprietà fisiche e del comportamento del petrolio con i vari reagenti chimici e fisici. Completa la prima parte della Monografia lo studio geologico e geografico, l'escavazione, l'immagazzinamento e il trasporto del petrolio.

La seconda parte del libro è dedicata alla lavorazione del petrolio. La distillazione, la raffinazione dei distillati, la separazione della paraffina, sono trattati teoricamente e praticamente, con numerose illustrazioni degli apparecchi usati.

La terza parte parla dei vari sottoprodotti.

La monografia per quanto poco voluminosa tratta il problema del petrolio, sotto ogni punto di vista, e per i singoli argomenti è fatta una estesa citazione dei principali lavori.

Una tale opera raggiunge il pregio di interessare lo studioso ed il tecnico.

BIRINGUCCIO'S PIROTECHNIA. Ein Lehrbuch der chemisch - metallurgischer Tecnologie und des Artilleriewesens aus dem 16 Jahrhundert. Von Dr. Otto Johannsen. — 1 vol. 8°, p. XVI, 544, con ripr. frontespizio I ed. e delle 85 fig. orig. ed. *Fr. Wieweg & Sohn*. Braunschweig. 1925, Marchi 25.

I chimici italiani non ignorano chi sia Biringuccio, il grande chimico metallurgista e tecnico senese, nato nel 1480 e morto, presumibilmente, nel 1538, ed autore di quella meravigliosa *Pirotechnia,* pubblicata postuma nel nel 1540 e che ebbe poi diverse altre edizioni. I lettori della « Gazzetta » avranno scorso, anche, qualche mia nota sul valore di quell'opera, e molti avranno anche voluto esaminare il primo volume della nuova edizione della *Pirotechnia* (Bari. 1914) dove al testo critico del primo libro e dei primi cinque capitoli del secondo, forniti di abbondantissime note esplicative e storiche, facevo precedere una esposizione della vita e dell'opera di Biringuccio, ed una valutazione della sua opera scientifica, collocata nel quadro dello sviluppo della scienza, dell'alchimia, del metodo sperimentale della tecnica e della metallurgia.

Perchè io avevo pensato che dotare gli italiani di una edizione moderna (il testo antico è anche difficile a leggersi per le abbreviazioni, la mancanza dell'interpunzione o la sua collocazione erronea, per le incomprensioni, anche degli stampatori antichi dell'opera) di quell'aureo libro, sarebbe stata opera veramente benemerita per la storia della scienza e per il nostro sentimento nazionale. Purtroppo l'editore non proseguì (1915) l'impresa iniziata, come quella anche di una collezione di *Classici della filosofia e della scienza* nella quale l'opera di Biringuccio era compresa, ed un bel giorno (o brutto, che dir si voglia) potei vedere il mio Biringuccio

sulle bancherelle, per sparir tosto dalla circolazione, tanto era l'interesse che aveva destato nei compratori! Ma ormai l'edizione era compromessa, e non è possibile pensare ad una sua prosecuzione, perchè dovrebbe rifarsi tutto di nuovo.

Quello che in Italia, putroppo, non siamo riusciti a fare, sono riusciti a fare in Germania. Essi hanno visto ed apprezzato l'opera del grande maestro senese. sebbene avessero a contrapporgli un chimico e metallugista assai grande, Giorgio Bauer (Agricola) ed anche alcuni precursori, ed hanno compreso che la scienza moderna doveva possedere un'edizione facilmente leggibile di Biringuccio, e se non nell'originale italiano, in un'altra lingua moderna (la tedesca, nel caso), e, sorretti da un'impresa editoriale potente ed illuminata, ci hanno dato questa traduzione che molti italiani, forse dovranno consultare per conoscere, per via traversa un grandissimo scienziato nostro. Magra consolazione a questa impotenza nostra nell'onorare il nostro connazionale e l'alto apprezzamento nel quale lo vediamo tenuto fuori.

Ho esaminato con grande cura la traduzione tedesca di molti capitoli dei dieci libri della *Pirotechnia*, e li ho confrontati con l'originale italiano. Debbo riconoscere che la traduzione del Johannsen si deve dire perfettamente riuscita. E non era facile una tale traduzione! Il testo del 1540, che ha servito per la traduzione, è, come ho detto, pieno di di abbreviazioni, di incomprensioni, di locuzioni dialettali. Peggiori sono le edizioni seguenti, nelle quali un letterato poco abile, e niente affatto competente in materia, svisa ancora il testo, accumulando errori e dando alla locuzione un sapore veneto, in contrapposto del toscano (già alterato) della prima edizione. Ricostruire il testo esatto e farne una traduzione moderna, richiedeva quindi, non solo cognizioni filologiche abbastanza ampie, ma, sopratutto una completa padronanza della materia trattata, ossia della chimica della metallurgia, dell'arte della guerra. ecc. del cinquecento, e una cognizione sicura per conoscerli direttamente, dei processi descritti Eppure il tra duttore è riuscito, compiendo opera che ben pochi potranno valutare nelle sue grandi difficoltà, ma che a tutte dà beneficio, per la sicurezza e la fluidità dello stile.

L'Johannsen ha dovuto compiere poi in gran parte opera nuova, non prima tentata. Per poco più del primo libro egli ha potuto utilizzare ed ha utilizzato di fatto citandomi nelle note, la mia edizione critica che, in molti punti, ripristinava il testo. Ma egli ha dovuto fidare nelle sole sue forze ed è pienamente riuscito.

Alla traduzione è premessa una breve narrazione della vita di Biringuccio ed una descrizione delle sue opere. Come l'Johannsen ha espressamente notato, egli in questa parte si è servito del mio scritto sopracitato. In una breve valutazione dell'opera egli mostra con piena imparzialità i meriti grandi dello scienziato e tecnico senese. La traduzione è poi accompagnata da brevi note che spiegano qualche processo chimico o metallurgico, danno qualche notizia storica, o accennano a qualche difficoltà o incomprensione nel testo originale.

In complesso dunque dobbiamo riconoscere questa traduzione tedesca come un'impresa pienamente riuscita, e collocare nelle nostre biblioteche, accanto alle edizioni antiche e rare, questa moderna edizione tedesca, in attesa che si possa compiere la tanto auspicata edizione critica italiana.

ALDO MIELI.

OU'EN EST LA CHIMIE COLLOIDALE di PAUL BARY. — 1 vol. in 8° (20×13) di 323 pag. e 73 fig. *Ed. Gauthier-Villars & C.ie,* Paris, frs. 35.

La chimica dei colloidi è un ramo della scienza che è attualmente in piena evoluzione. Lo sviluppo che essa ha preso da qualche anno l'ha portata molto al di là dei laboratori che l'avevano veduta nascere. Le sue applicazioni industriali si estendono a quasi tutte le grandi fabbricazioni, e nelle più antiche, come la vetreria, la ceramica, la tintura, il trattamento dei legni, le vernici, essa ha permesso la discussione dei processi empirici e la loro sostituzione con metodi scientifici; essa è, infine, alla base stessa di tutta una serie di importanti industrie moderne; le materie plastiche, sete artificiali, gli isolanti elettrici, ecc.

Il presente lavoro espone, in modo semplice, i dati scientifici generali sui quali riposa la chimica colloidale, e in una serie di capitoli (XII) — che formano la parte più importante del volume — mostra la funzione che essa compie in tutte le principali industrie.

1914-1924 - DIX ANS D'EFFORTS SCIENTIFIQUES, INDUSTRIELS ET COLONIAUX, sotto la direzione di JEAN GÉRARD. — 2 volumi legati, in quarto, 3000 pagine, illustrate. *Ed. Chimie & Industrie,* Paris, L. 250.

Questa opera il cui valore e la cui importanza non sfuggono a nessuno, consta di due volumi il primo si compone di tre parti: l'Evoluzione della Scienza; i Progressi scientifici e tecnici; lo Sforzo industriale della Francia. Esso redige — in una serie di articoli compilati dalle personalità più eminenti dell'insegnamento scientifico e dell'industria — il bilancio completo degli anni trascorsi dal 1914 al 1924, sia dal punto di vista tecnico che dal punto di vista economico.

Il secondo volume completa la documentazione. Esso comprende tre parti essenziali:

La prima: *Attrezzamento economico della Francia,* preceduta da una prefazione di Yves Le Rocquer ex ministro dei LL. PP. è una rivista dei progressi compiuti nel dominio dell'attività economica della Francia.

La seconda e la terza sono consacrate ai possedimenti coloniali, e mostrano gli sforzi già compiuti per metterli in valore.

L'attrezzamento economico delle Colonie. Completamente redatto dal sig. Petre, costituisce la documentazione più completa riunita, fino ad oggi, sulla vita economica dei vari possedimenti francesi. Un centinaio di lavori e di pubblicazioni avevano già in parte studiato la questione. Si trattava di costituire con tutti i documenti esistenti un raggruppamento di cifre, di informazioni precise, facile a consultare e piacevole a leggere.

Il lavoro del sig. Petre risponde a tale bisogno e colma la lacuna. L'*Académie des Sciences* ha dato a tale opera il premio Monthyon di Statistica.

LES IONS YDROGENE - Signification, mesure, applications, données numériques di W. KOPACZEWSKI. — Un vol. di 322 con 100 figure nel testo. *Ed. Gauthier-Villars & Cie.* Parigi, frs. 56.

Questo libro, scritto dal prof. Kopaczewski, i cui lavori sulle questioni di fisico-chimica sono ben conosciuti ed apprezzati per la solida documentazione, è certamente il più completo sulla concentrazione in ioni idro-

geno. Il lettore vi troverà lo studio critico delle basi teoriche sulle quali riposa il metodo di misura della concentrazione in ioni idrogeno; i metodi più semplici e più esatti, la tecnica, più recente.

L'A. non si limita a descrivere aridamente le basi teoriche, i metodi sperimentati e le loro applicazioni: queste descrizioni sono critiche. Questa parte critica dell'Opera rende la lettura attraentissima e permette al lettore di rendersi ben conto dello stato vero della questione di così grande attualità, ma, nello stesso tempo, essa restringe singolarmente il campo delle applicazioni di questa questione, sopratutto nel campo biologico.

Parte I. — *Considerazioni teoriche:* Cap. I: Dissociazione elettrica. - Cap. II: Gli equilibri nelle soluzioni di elettroliti - Cap. III: Acidità reale.

Parte II. — *Misura della concentrazione in ioni idrogeno:* Cap. I: Metodo elettrometrico. - Cap. II: Metodo colorimetrico. - Cap. III: Metodi e tecniche speciali.

Parte III. — *Applicazioni e risultati:* Cap. I: Applicazioni chimiche. - Cap. II, Applicazioni biologiche. - Cap. III: Applicazioni terapeutiche (medicinali). - Cap. IV: Dati numerici.

LES SUCRES ET LEURS DERIVES di MARC CRAMER. — Un vol. di pag. 353 con 6 fig. nel testo. *Gaston Doin & C.* Parigi, 28 frs.

Durante questi ultimi anni, la chimica degli zuccheri si è trasformata e complicata.

Rinunciando ad entrare in tutti i particolari dell'argomento, l'A. ha voluto scrivere un trattato destinato ad essere più che consultato, letto, ed ha voluto indicare non solo lo stato attuale delle nostre cognizioni, ma anche l'importanza dei numerosi punti oscuri che esistono ancora e la direzione in cui sembra utile un futuro orientamento dei lavori.

Il volume si chiude con un indice bibliografico abbondante aggiornato al 1926 e che l'A. ha reso il più completo possibile, sopratutto in ciò che concerne le pubblicazioni recenti. Il lettore, così, potrà, molto facilmente consultare gli articoli originali.

LES AUTOMOBILES SANS PETOLE - L'ALCOOL D'INDUSTRIE di A. RICHARD (Encyclopédie Léauté, 2 serie). — 1 vol. di 222 pag. e 30 fig. *Ed. Masson & Cie,* frs. 18.

Vi è in tutto il mondo una grande ed aspra concorrenza per acquistare o scoprire nuovi giacimenti petroliferi. La Francia — dato sopratutto la differenza esistente fra la produzione e i suoi bisogni — non può disinteressarsi della lotta.

Si è pensato di sostituire ai carburanti importati prodotti che possono essere trovati o preparati in patria; il benzolo e l'alcool etilico hanno, sopratutto, attratto l'attenzione; e alla fine, ci si è rivolti, in modo speciale, all'alcool etilico, dato che il benzolo non può ottenersi in quantità sufficienti.

Poichè l'alcool di barbabietola, il solo alcool realmente industriale che si prepari in Francia, sarebbe da solo, insufficiente e si è preconizzato

l'uso dell'alcooli di cereali e di cellulosa senza dimenticare gli alcooli sintetici.

Le ricerche si sono moltiplicate e questo libro, il primo di una serie di quattro volumi sugli alcooli, ha per scopo di mostrare a che punto è la produzione industriale dell'alcool.

Il libro è diviso in quattro capitoli. Nel primo e nei secondo si tratta delle preparazioni di alcool da barbabietole melassi e cereali.

Nel terzo sono studiati i metodi più o meno recenti che permettono di ottenere l'alcool etilico partendo dalle sostanze cellulosiche.

Nell'ultimo sono passati in rassegna i vari procedimenti escogitati per ottenere l'alcool assoluto, la cui importanza industriale aumenta ogni giorno, dato la parte che ha nella preparazione del carburante nazionale.

IL TINTORE MODERNO di G. PANIZZON. — Un volume in 16, rilegato, di pag. 722. *Ed. Ulrico Hoepli.* Milano, L. 32.

Questo libro che secondo quanto dice l'A. stesso nella prefazione, « vuol essere una Guida a carattere pratico per i tintori nella applicazione dei vari metodi di tintura alle diverse fibre tessili » è diviso nei seguenti capitoli:

Fibre tessili e loro tintura; Tintura della lana; Tintura della seta; Tintura delle fibre tessili vegetali; Tintura dei manufatti a fibre; Tintura di materiali diversi.

LE MANUEL DU PARFUMEUR di ASKINSON, 4ª edizione francese riveduta e corretta da R. Sornet. — 1 volume in 8 (22×14) di 141 pagine con figure. *Ed. Gauthier-Villars & Cie.* Parigi, frs. 18.

In questo libro oltre alla parte scientifica riguardante le essenze e i profumi naturali e sintetici, è ampiamente trattata la parte pratica della estrazione dei profumi e del loro uso. Poichè esso contiene molte ricette, riesce utile anche dal punto di vista pratico.

L'ALCOOL (Teoria e tecnica della fabbricazione - Applicazioni - Prodotti secondari - Appunti diversi) di I. CERUTI. — 1 volume legato in 16 di pag- 534 con numerose tabelle e 70 fig. nel testo; 3ª ediz. completamente rifatta del manuale « L'alcool » di F. Cantamessa. *Ed. U. Hoepli.* Milano, L. 25.

Il volume è diviso in otto parti, che trattano gli argomenti seguenti: Generalità sui carboidrati - Materie prime e sostanze per la fabbricazione dell'alcool - L'alcool etilico - Fermenti, lieviti, enzimi, microrganismi - Saccarometria, glicometria, alcoolometria - Preparazione dei mosti - Conversione dei mosti in vini - Separazione dell'alcool dai liquidi fermentati - Alcool assoluto, sintetico, denaturato; sottoprodotti di fabbricazione; rendimenti - L'alcool e le sue applicazioni - L'alcool generatore di calore, di

luce, di energia meccanica - L'alcool carburante nazionale - L'alcool e il fisco - Produzione e costo dell'alcool - Distillazione frazionata - Rettificazione.

L'OSSIGENO, produzione ed applicazioni industriali di M. LASCHIN, trad. italiana sulla prima edizione tedesca a cura di R. A. Jacques. — Vol. di pag. 166 con 36 fig., legato. *Ed. U. Hoepli.* Milano, L. 15.

Questo volumetto è diviso in otto capitoli: L'ossigeno - La decarbonatazione dell'aria - I compressori - L'essiccazione dell'aria - Le colonne di separazione e di rettificazione - I compressori d'ossigeno - Cenni storici, i maggiori esponenti della costruzione d'impianti d'ossigeno - Riassunto delle applicazioni industriali dell'ossigeno.

MATERIE, ELEKTRIZITAT, ENERGIE. Grundlagen und Ergebnisse der experimentellen Stomforschung. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band VII) di WALTHER GERLACH. — P. XII, 292. 2te Ampl. *Verlag von Theodor Steinkopff.* Dresden und Leipzig, 1926, R. M. 15.

Esamina ampiamente l'atomistica moderna in tutti i campi della fisica e della chimica nei quali essa si è sviluppata. Tratta così della costituzione atomica, dei quanta elettricità, del magnetismo, della conducibilità dei cristalli, dell'emissione e della natura degli spettri e dei loro rapporti col sistema periodico degli elementi e col modello atomico di Bohr, spettrofotometrici, dell'analisi con i raggi Röntgen, dei fondamenti fisici della fotochimica, delle reazioni chimiche cagionate dall'urto di elettroni, ecc.

ANNO LVII. DICEMBRE 1927 FASC. XII.

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Pubblicazione mensile a cura dell'Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata

INDICE

Prezzo abbonamenti annui : Italia L. 150.00. — Estero Lit. 200.00

Fascicolo separato L. 20.00

Amministrazione e Redazione: Via Quattro Novembre, 154

ROMA (1)

AVVERTENZE

Si pubblicano soltanto lavori inediti.

Le Memorie verranno pubblicate secondo l'ordine della data di arrivo, la quale verrà riportata in fondo alla memoria.

Gli originali debbono essere dattilografati in mezzi fogli, da una sola parte: le note segnate con numero progressivo, e le abbreviazioni quelle dei Chemical Abstracts (deliberaz. della 3ª riunione dell'Unione intern. di Chimica Pura ed Applicata. Lione 1922).

Si raccomanda agli Autori di essere brevi e di evitare inutili formule di struttura.

I clichés o le tavole dovranno essere eseguiti a cura della Direzione del periodico. La spesa occorrente è a carico degli Autori.

Nelle bozze di stampa sono ammesse soltanto correzioni riguardanti gli errori tipografici. Le maggiori spese occorrenti per eventuali variazioni sostanziali del testo saranno addebitate all'Autore.

L'Autore, avrà gratis N. 30 estratti; per un numero maggiore rimane a suo carico la spesa di stampa.

Note da pubblicarsi nei prossimi fascicoli

Avogadro L. — Ricerche sulle diossime. - XLVII. (29-XI-927).

Cremonini A. — Sulla reazione di Doebner. (28-XI-927).

De Paolini I. e Imberti A. — Sulle diossime. - XLVIII. (29-XI-927).

Vecchiotti L. — Sulla posizione occupata dai gruppi acetomercurici $(HgC_2H_3O_2)'$ nelle aniline aventi nel nucleo un gruppo alogenico o un residuo idrocarburico. - II. (22-XI-927).

Vinassa De Regni P. — Il numero molecolare. (15-XI-927).

ABBREVIAZIONI

Gli Autori dovranno scrivere sull'originale le citazioni indicando il titolo della rivista second abbreviazioni sotto indicate e facendo seguire: 1° fra parentesi quadra, il numero della serie; 2° il nu del volume (sottolineato); 3° la pagina; 4° l'anno, fra parentesi. Es.: Bull. soc. chim. [3] 25, 70 (Se il volume è diviso in più parti, si indicherà la parte con numero romano, dopo il numero del vo Es.: Gazz. chim. ital. 50, I, (1920).

Dovendo citare un periodico non compreso nell'elenco si prega di scriverne per esteso il titolo Per i libri è necessario indicare l'editore e l'anno di stampa.

Si prega di indicare i dati dell'analisi nel seguente modo:

trov. %: C 71.42 H 4,77 N 20.00;
per $C_{25}H_{20}ON_{6}$ calc. : 71.20 4.85 20.24.

(*Le seguenti abbreviazioni sono usate dai* **Chemical Abstracts**).

Analyst . . . . – The Analyst.
Ann. . . . . – Liebig's Annalen der Chemie.
Ann. Chim. . . . . – Annales de Chimie.
Ann. chim. anal. chim. appl. . . . – Annales de chimie analytique et de chimie appliquée.
Ann. chim. applicata . . . . . . – Annali di Chimica applicata.
Ann. fals. . . . . – Annales des falsifications.
Arch. farm. sper. . . . . – Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini.
Arch. Pharm. . . . . – Archiv der Pharmazie.
Atti accad. Lincei . . . . – Atti della R. Accademia dei Lincei.
Atti soc. ital. progresso sci. . . . – Atti della Società italiana per il progresso delle scienze.
Ber. . . . . – Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. pharm. Ges. . . . . – Berichte der deutschen pharmazeutische Gesellschaft.
Biochem. Z. . . . . – Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim. . . . . – Bulletin de la Société chimique de France.
Bull. soc. chim. Belg. . . . . . – Bulletin de la Société chimique de Belgique.
Bul. soc. chim. Romania . . . . . – Buletinul societàtei de chimie din Romania.
Chem. News . . . . – Chemical News and Journal of Physical Science.
Chem. Zentr. . . . . – Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg. . . . . – Chemiker Zeitung.
Chimie & industrie . . . . . . – Chimie & Industrie.
Compt. rend. . . . . – Comptes rendus hebdom. des séances de l'académie des Scie
Elektrochem. Z. . . . . – Elektrochemische Zeitschrift.
Gazz. chim. ital. . . . . . . – Gazzetta Chimica Italiana.
Giorn. chim. ind. applicata . . . . – Giornale di chimica industriale ed applicata.
Helvetica chim. Acta . . . . – Helvetica Chimica Acta.
Iron Steel Inst. Carnegie Schol. Mem. – Iron and Steel Institute, Carnegie Scholarship Memoirs.
J. Am. Chem. Soc. . . . . – Journal of the American Chemical Society.
J. Chem. Soc. . . . . – Journal of the Chemical Society. (London).
J. chim. phys. . . . . – Journal de chimie physique.
J. pharm. Belg. . . . . – Journal de pharmacie de Belgique.
J. prakt. Chem. . . . . – Journal für praktische Chemie.
J. Soc. Chem. Ind. . . . . . . – Journal of the Society of Chemical Industry.
Kolloid-Z. . . . . – Kolloid-Zeitschrift.
Monatsh . . . . – Monatshefte fur Chemie.
Mon. scient. . . . . – Moniteur scientifique.
Pharm. Post . . . . – Pharmaceutische Post.
Pharm. Ztg. . . . . – Pharmaceutische Zeitung.
Radium . . . . – Radium.
Rec. trav. chim. . . . . – Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Rev. prod. chim. . . . . – Revue des produits chimiques.
Rend. accad. Lincei . . . . . . – Rendiconti Reale Accademia dei Lincei.
Staz. sper. agrar. ital. . . . . . – Stazioni sperimentali agrarie italiane.
Z. anal. Chem. . . . . – Zeitschrift für analystiche Chemie.
Z. angew. Chem. . . . . – Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. allgem. Chem. . . . . – Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. physiol. Chem . . . . – Zeitschrift für physiologischenchemie.